PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 3. 1. Februar 1920. Redaktionsschluß für No. 5 am 10. Februar 1920. 21. Jahrgang.

INHALT:

R. v. Mises, Arthur Szarvassi †. S. 57.

Originalmitteilungen:

K. Herzfeld, Über Doppelschichten und Oberflächenspannung an polarisierten Elektroden. (Schluß.) S. 61.

H. Thirring, Neue Apparate für Lichttelephonie. S. 67.

S. Wiesner, Zum Prinzip der singulären Lösungen. S. 73.

Zusammenfassende Bearbeitungen:

R. Ruer, Metallographie. (Fortsetzung.) S. 74.

Personalien. S. 80.

Arthur Szarvassi.

Geboren am 17. November 1873 in Wien, gestorben zu Wien den 1. September 1919.

Wenn man mit Wilhelm Ostwald die Männer der Wissenschaft in Klassiker und Romantiker einteilen darf, in langsamer und schnell reagierende, in wesentlich auf sich selbst beruhende und andere, deren Lebenselement die stete Wechselwirkung mit der Außenwelt ist: so haben wir in Arthur Szarvassi das reine Bild des Klassikers vor uns. Besser noch wird sein Wesen verstehen, wer sich den Gegensatz eines auf Auswirkung der eigenen Persönlichkeit und eines allein auf Leistung und Können eingestellten Lebens, den Gegensatz zwischen vorwiegend beschaulichen und vorwiegend tätigen Naturen, vor Augen stellt.

In engen Verhältnissen geboren, von Natur aus körperlich schlecht ausgestattet, hat Szarvassi gewiß keine frohe oder leichte Jugend durchlebt. Vortrefflicher Schüler eines humanistischen Gymnasiums in Wien, mußte er schon während der Schulzeit einen Teil seines Unterhaltes mühsam durch Stundengeben erwerben und dieser Zwang ist erst viele Jahre später von ihm gewichen. Trotzdem wandte er sich ohne Zögern dem Studium der Physik an der Wiener Universität zu, wo er 1893—1898 Schüler von Franz Exner, Boltzmann und Mach wurde. Entscheidend für seine Denk- und Arbeitsweise blieb der Einfluß Machs, auch in den letzten Jahren seines Lebens, in der die modernen atomistischen Theorien ihn zu erfolgreichen Arbeiten angeregt hatten. Im Jahre 1898 promovierte er bei Franz Exner mit einer optischen Arbeit (1), die nicht gedruckt worden ist, der einzigen experimentellen Untersuchung, die von ihm herrührt. Sie knüpft an die von Gouy im Jahre 1883 entdeckten Anomalien der Beugungserscheinungen an und bringt sorgfältige Messungen über die Drehung der Polarisationsebene eines an Stahlklingen bzw. an Glaskeilen unter verschiedenen Verhältnissen gebeugten Lichtstrahls; es zeigte sich, daß die Beugung am Dielektrikum annähernd der von Stokes angegebenen Formel entspricht, während die Drehung

der Polarisationsebene bei Beugung an Metallen quantitativ ganz anders ausfällt.

Nach Abschluß seiner Studien wurde Szarvassi Assistent von Gustav Jäger in Wien, ging aber bald darauf (1901) nach Brünn, wo ihn in Jaumann der hervorragende Mach-Schüler anzog. Hier finden wir ihn, seit 1903 in dauernder Stellung als Adjunkt am Physikalischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule, bis an sein frühes Lebensende. 1905 habilitierte er sich auf Grund einer umfassenden theoretischen Untersuchung (3) über Thermo- und Kontaktelektrizität, einer Arbeit, die starke kritische Begabung nicht minder als gediegene physikalische Bildung erkennen ließ. Sie gewinnt die über die reine Thermodynamik hinausgehenden Ansätze, die sonst aus der Elektronentheorie der Metalle abgeleitet werden, aus einer rein phänomenologischen Hypothese. Als „Grundgesetz" der metallischen Thermoelemente wird im Anschluß an Ansätze von F. Kohlrausch die Gleichung für den Peltiereffekt Π:

$$\Pi = T\frac{dE}{dT},$$

entwickelt, wo dE die elektromotorische Kraft in einem Leiterstück von der Temperaturdifferenz dT bedeutet. Diese Beziehung, die auch aus der Thomson-Helmholtzschen Theorie folgt, erweist sich tatsächlich als gültig, während die Ausgangsgleichungen jener Theorie mit der Erfahrung in Widerspruch stehen. Andererseits läßt sich die Annahme eigentlicher „Berührungs"-Elektrizität mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht in Einklang bringen. Dehnt man die Untersuchung auf elektrolytische Leiter aus, so ergeben sich ohne besondere Hypothesen die von Nernst gefundenen elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsgefällen in verdünnten Lösungen.

Frühzeitig haben die Schwierigkeiten der Elektrizitätstheorie bewegter Medien Szarvassis Aufmerksamkeit auf sich gezogen. In einer kurzen Note, in der er auf Grund der Hertzschen Gleichungen die Größe der sogenannten unipolaren Induktion berechnet (5), klärt er einen vielfach, auch einmal von ihm selbst in einer früheren Arbeit (2). begangenen Fehler auf: sowohl bei der Unipolarinduktion als beim Rowland- und Röntgeneffekt finden die durch die Rotation hervorgerufenen Erscheinungen ihre Erklärung in dem Vorhandensein einer Wirbelschicht an der Oberfläche des bewegten Körpers, während im Außen- und Innenraum das Potential statisch verteilt ist. — Als um 1908 im Anschluß an die Minkowskischen Arbeiten die neue Elektrodynamik Einsteins sich zur herrschenden Lehre zu entwickeln begann, da wurde dies für Szarvassi zu einer tiefernsten Angelegenheit. Sich soweit von allen bewährten klassischen Ansätzen und Begriffsbildungen zu entfernen, schien dem überzeugten Anhänger Machs zunächst denkökonomisch nicht hinreichend gerechtfertigt. Dazu kam der unmittelbare Einfluß Jaumanns, der einen extrem phänomenalistischen Standpunkt vertrat und die Lösung aller Probleme von einer umfassenden, am Energiegesetz orientierten und von neuen formalen Hilfsmitteln — der Dyadenrechnung — getragenen, Erweiterung des Maxwellschen Gleichungssystems erwartete. So entstand die große, in zwei Teilen erschienene Arbeit Szarvassis (7, 8), deren wesentlichsten Gedankengang er in einem Vortrag auf der Salzburger Naturforscher-Versammlung (6) bekannt gab. Sie geht von einer möglichst allgemein formulierten „Differentialgleichung des Energieprinzips" aus:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \operatorname{div}(\psi \mathfrak{w} + \mathfrak{s}) - (X_x \frac{\partial \mathfrak{w}_x}{\partial x} +$$

$$+ X_y \frac{\partial \mathfrak{w}_x}{\partial y} + \ldots\ldots Z_z \frac{\partial \mathfrak{w}_z}{\partial z} + q = 0$$

(ψ Energiedichte, $\mathfrak{s}$ Energiefluß, q Wärmeproduktion, $\mathfrak{w}$ Geschwindigkeit, $X_x \ldots . Z_z$

Spannungs-Komponenten) und zeigt durch umständliche Rechnungen, daß diese nur dann im Einklange mit Feldgleichungen der Form

$$c \operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} + i + \mathfrak{F}(\mathfrak{D}, w),$$

$$-c \operatorname{rot} \mathfrak{E} = \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} + \mathfrak{G}(\mathfrak{B}, w)$$

$\mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E} + \mathfrak{f}(\mathfrak{E}, \mathfrak{H}, w)$, $\mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H} + \mathfrak{g}(\mathfrak{E}, \mathfrak{H}, w)$

steht, wenn die hierbei unbestimmt gelassenen Funktionen $\mathfrak{f}$, $\mathfrak{g}$, $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{G}$ wesentlich die Werte, die ihnen in der Hertzschen Theorie zukommen, besitzen. Da dies bei den Minkowskischen Gleichungen nicht der Fall ist, müssen diese als dem Energieprinzip zuwiderlaufend abgelehnt werden. Der zweite Teil der Arbeit enthält ein mit großem mathematischem Geschick durchgerechnetes Beispiel eines abgeschlossenen periodischen Vorganges, für den die Lorentzschen (und ebenso die Minkowski-Einsteinschen) Gleichungen im Sinne des oben formulierten Prinzips ständige Arbeitsproduktion ergeben. — Es mag heute leicht sein, zu erklären, daß die ganze Betrachtungsweise für denjenigen nicht bindend ist, der sich den Standpunkt der Relativitätstheorie zu eigen macht und in den klassischen Festlegungen des Energiebegriffes nicht von vornherein unantastbare Schemen erblickt. Trotzdem wird dem Verständigen das Ergebnis nicht wertlos und die subjektive Leistung nicht gering erscheinen; sicher aber ist die zögernde Zurückhaltung dem Neuen gegenüber ein vornehmerer Zug als das Verhalten der allzu Vielen, die gar nicht schnell genug ihre schwache Stimme auf eine neue Tonart einzustellen wissen.

In den äußeren Verhältnissen Szarvassis hatte sich inzwischen wenig verändert. Im Jahre 1908 erhielt er einen Lehrauftrag für Meteorologie und Klimatologie, womit auch die Leitung der zugehörigen Beobachtungen und die Herausgabe der laufenden Berichte (9) verbunden war. Ein Zeichen seines Fleißes und seiner Arbeitsfreude war die schon 1906 (in Gemeinschaft mit Wogrinz) vollendete deutsche Bearbeitung von J. W. Mellors Mathematik für Physiker (4). Im Herbst 1910 wurde ihm der Titel eines außerordentlichen Professors verliehen, von 1912 an versah er fast ununterbrochen den Lehrstuhl für Mechanik an der Technischen Hochschule.

Großen Nutzen wird aller Voraussicht nach die Elektrotechnik aus der einfachen und schönen Theorie der Entladungserscheinungen ziehen, die Szarvassi auf der Wiener Naturforscher-Versammlung vorgetragen (10) und dann etwas ausführlicher dargestellt hat (11). Es handelt sich hier um eine elementare Betrachtungsweise von Stromkreisen, in die Lichtbogen oder Funkenstrecken eingeschaltet sind; der Ansatz besteht aus drei linearen gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung für die Leitfähigkeit der Gasstrecke und die beiden Elektrodentemperaturen als Funktionen der Zeit. Unter den charakteristischen Zügen der Erscheinung, die von der Theorie in schöner Übereinstimmung mit der Erfahrung wiedergegeben werden, sei etwa das Fehlen der ungeradzahligen Oberschwingungen in der Strom- und Spannungskurve eines gewöhnlichen Wechselstromlichtbogens hervorgehoben. — Etwas abseits von seinem sonstigen Arbeitsgebiet steht die aus dem Jahre 1914 stammende Note über das Turbulenzproblem der Hydromechanik (12), in der versucht wird, durch eine neue Wendung in der Auffassung der Anfangs- und Randbedingungen einen Weg zur Lösung zu bahnen.

Zu einer bedeutenden Leistung, die nicht ohne Einfluß auf die weitere Entwicklung bleiben kann, erhob sich Szarvassi mit zwei eben erst erschienenen Arbeiten. Die „Grundlagen der statistischen Mechanik“ (14) stellen einen tiefdurchdachten, in vielen Punkten völlig

geglückten Versuch dar, die Widersprüche zwischen Quantentheorie und klassischer Mechanik zu lösen. Von den Ergebnissen der Schrift, die jeder Quantentheoretiker wird lesen müssen, seien nur zwei hervorgehoben: Das immer wieder auftretende Mißverständnis, der Gleichverteilungssatz der Energie sei die notwendige Folge bekannter mechanischer Prinzipien, wird — hoffentlich endgültig — beseitigt; und eine wesentliche, der heutigen Quantentheorie eigentümliche Hypothese (die hier die Rolle der Ergodenhypothese der klassischen Statistik übernimmt) wird zum erstenmal festgestellt und als „Ergozonenhypothese" formuliert. Sehr aufklärend ist die Bemerkung über die notwendige „Quasiregularität" der Systeme, die Gegenstand der physikalischen Statistik bilden. Ob die Szarvassische Grundauffassung der Quanten, die gewissermaßen die Entwicklung von der älteren zur neueren Planckschen Theorie über diese hinaus noch fortsetzt, sich wird behaupten können, muß die Zukunft lehren. Die klar geschriebene und dabei knapp gefaßte Untersuchung führt von den ersten Elementen der Statistik bis zu ganz speziellen Anwendungen, z. B. auf die Theorie der spezifischen Wärme fester Körper; besondere Folgerungen, betreffend die statistische Auffassung des Bohrschen Atommodells, sind in einer getrennt erschienenen Note (13) zusammengestellt. Nur ein hohes Maß von gedanklicher Selbstzucht, verbunden mit einem wohlerworbenen Besitz an gründlicher Bildung konnte dieses Werk hervorbringen, das den Namen seines Urhebers hoffentlich noch lange lebendig erhalten wird.

In einer erst nach seinem Tode erschienenen Arbeit (15) wendet sich Szarvassi nochmals der Quantentheorie zu und gibt einen Beweis für den interessanten Satz, daß bei jeder Transformation kanonischer Variablen eines mechanischen Systems in neue kanonische Variable das Volumen des Phasenraumes invariant bleibt.

Von den Erfolgen, die seinen letzten Arbeiten noch beschieden sein mögen, hat nun Szarvassi nichts mehr erlebt, wie denn überhaupt von ihm gesagt werden kann, daß er zu den seltenen Menschen gehört, die nicht als Schuldner aus dieser Welt scheiden. Recht wenig an äußerem Lohn für redliches Mühen und Schaffen ist ihm zuteil geworden — er starb, als seine Ernennung für eine ordentliche Professur eben bevorstand — doch kam ihm nie, auch nicht im vertrautesten Gespräch ein Wort der Klage über die Lippen. Tiefe Ehrfurcht vor den Großen der Wissenschaft bewahrte ihn davor, sein eigenes Geschick als etwas Beklagenswertes zu empfinden, selbst wenn er sich häufig genug von anders gearteten Naturen zu Unrecht überholt hah. Sein einziges Streben war: alle Kräfte zu sammeln, um reinen Herzens, von keinem Außen gestört, teilnehmen zu können an der Aufrichtung des erhabenen Gebäudes der Wissenschaft, dessen Anblick ihm Liebe und Ehrfurcht einflößte. Er war ein bescheidener Diener an der Kunst und dienend erwarb er sich die rechte Meisterschaft. R. M.

Verzeichnis der Arbeiten.

(1) Über die Drehung der Polarisationsebene des gebeugten Lichtes (Manuskript.) Inaug.-Dissert. Wien 1898. (Referent Franz Exner, Korreferent Boltzmann.)

(2) Über die magnetischen Wirkungen einer rotierenden elektrischen Kugel. Sitzungsber. Akad. Wien, Abt. IIa, 111, 1053—1065, 1902.

(3) Über elektromotorische Kräfte und die reversiblen Wärmetönungen des elektrischen Stromkreises. (Brünner Habilitationsschrift.) Ann. d. Phys. (4) 17, 248—284, 1905.

(4) J. W. Mellor, Höhere Mathematik für Studierende der Chemie und Physik und verwandter Wissensgebiete. In freier Bearbeitung der zweiten englischen Ausgabe herausgegeben von Dr. Alfred Wogrinz und Dr. Arthur Szarvassi. Berlin, Springer 1906.

(5) Über die unipolare Induktion. Ann. d. Phys. (4) **23**, 73—83, 1907.
(6) Die Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen in bewegten Medien und das Energieprinzip. (Vortrag a. d. Salzburger Naturforscherversammlung.) Diese Zeitschr. **10**, 811—813, 1909.
(7) (8) Das Prinzip der Erhaltung der Energie und die Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen in bewegten Körpern. I. Teil: Sitzungsber. Akad. Wien, Abt. IIa, **119**, 281—336, 1910; II. Teil: Ebenda. Abt. IIa, **120**, 537—582, 1911.
(9) Bericht der meteorologischen Kommission des naturforschend. Vereins in Brünn XXVI—XXXI, Ergebnisse der meteorol. Beobachtungen im Jahre 1906—1911, Brünn 1910—1917. (Herausgegeben von A. Szarvassi.)
(10) Zur Elektrodynamik der Bogen- und Funkenentladung. (Vortrag a. d. Wiener Naturforscherversammlung.) Diese Zeitschr. **14**, 1126—1127, 1913 und Elektrotechnik und Maschinenbau, Wien **41**, 864—866, 1913.
(11) Elektrodynamische Theorie der Lichtbogen- und Funkenentladung. Ann. d. Phys. (4) **42**, 1031—1053, 1913.
(12) Über das Turbulenzproblem. Sitzungsber. Akad. Wien, Abt. IIa, **123**, 1307—1318, 1914.
(13) Über das Bohrsche Atommodell. Diese Zeitschr. **19**, 505—508, 1918.
(14) Über die Grundlagen der statistischen Mechanik. Denkschr. Akad. Wien **95**, 391—460, 1918.
(15) Über einen für die Quantentheorie wichtigen Satz der analytischen Mechanik. (Ann. d. Phys. (4) **60**, 591—520, 1919.

(Eingegangen 12. November 1919.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über Doppelschichten und Oberflächenspannung an polarisierten Elektroden.

Von Karl F. Herzfeld.

(Schluß.)

Äußere polarisierende Kraft.

Wir führen die gleichen Bezeichnungen ein wie im ersten Abschnitt, die äußeren Bedingungen sollen ebenfalls die gleichen sein wie dort. Nur sei jetzt an die Quecksilberoberfläche eine polarisierende äußere Kraft gelegt. Die Wirkung der Polarisation erstrecke sich bis zur Tiefe x_∞ in die Lösung hinein. In dieser Entfernung beginne die unveränderte Konzentration $C_{1\infty}$ bzw. $C_{2\infty}$ und $C_{3\infty}$. Solche Verhältnisse haben wir z. B. bei einer Kapillare von der Länge x_∞, die in eine verhältnismäßig große Flüssigkeitsmasse eintaucht, so daß sich an der Mündung durch Diffusion oder Rührung die Konzentration unverändert aufrecht erhält. Dabei wollen wir im folgenden durchweg $e^{-\beta\infty}$ neben 1 vernachlässigen, d. h. den Potentialabfall, der nach dem ersten Abschnitt sich noch von der Mündung ins Unendliche erstrecken würde. Wir können das tun, da

$$\xi_\infty = 2F x_\infty \sqrt{\frac{2\pi C_{3\infty}}{DRT}} \sim 3{,}2 \cdot 10^7 \sqrt{C_{3\infty}}\, x_\infty$$

$$\left(x \text{ in cm}, \; C_{3\infty} \text{ in } \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right),$$

also auch bei sehr kleinem x_∞ noch sehr groß ist. Allerdings liegt in unseren Rechnungen insofern eine gewisse Inkonsequenz, als wir das Problem als eindimensionales behandeln, d. h. von jeder Randwirkung absehen, weil sonst die Integration nicht gelingt, während in Wirklichkeit die Querdimensionen der Kapillaren meistens kurz gegen die Längsdimension x_∞ sind.

Wir gehen nun von den allgemeinen Ionenbewegungsgleichungen[1]) aus und spezialisieren auf eindimensionale Probleme

$$\begin{aligned}
\frac{2F}{V_1 RT}\frac{\partial C_1}{\partial t} &= \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{2F}{RT}\frac{\partial}{\partial x} C_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\
\frac{2F}{V_2 RT}\frac{\partial C_2}{\partial t} &= \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + \frac{2F}{RT}\frac{\partial}{\partial x} C_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \qquad (11)^2) \\
\frac{2F}{V_3 RT}\frac{\partial C_3}{\partial t} &= \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} - \frac{2F}{RT}\frac{\partial}{\partial x} C_3 \frac{\partial \varphi}{\partial x}
\end{aligned}$$

Im stationären Zustand sind die linken Seiten der Gleichungen 0, wir können einmal integrieren und finden

1) Die v bedeuten die Ionenbeweglichkeiten. Der Faktor 2 rührt von der Zweiwertigkeit unserer Ionen her.
2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 613, 1888; **4**, 129, 1889; M. Planck, Wied. Ann. **39**, 166, 1890.

$$K_1 = \frac{dC_1}{dx} + C_1 \frac{d\frac{2\varphi F}{RT}}{dx},$$
$$K_2 = \frac{dC_2}{dx} + C_2 \frac{d\frac{2\varphi F}{RT}}{dx}, \qquad (12)$$
$$K_3 = \frac{dC_3}{dx} - C_3 \frac{d\frac{2\varphi F}{RT}}{dx}.$$

Der Vergleich dieser Formeln mit der Formel, S. 178, bei Planck zeigt, daß die Größen K den Teil des Reststromes, der von der betreffenden Ionenart getragen wird, dividiert durch die Beweglichkeit derselben und durch RT, darstellen, oder mit anderen Worten gleich dem Massenstrom der betreffenden Ionenart, ausgedrückt in Konzentrationen, sind. Sobald sich im Quecksilber soviel Amalgam gebildet hat, daß seine Potentialdifferenz gegen das entsprechende zugesetzte Ion gleich der zwischen Quecksilber und Quecksilberion ist, kann nur soviel von dem betreffenden Metall abgeschieden werden, als der Wegdiffusion des Amalgams durch das Quecksilber entspricht. Wir wollen annehmen, daß diese Wegdiffusion so langsam erfolgt, daß wir sie vernachlässigen können und setzen daher $K_2 = 0$. Entsprechendes gilt auch für den Stromtransport durch das Anion, dann wird auch $K_3 = 0$, der ganze Strom wird dann durch das Quecksilberion transportiert. In Wirklichkeit ist eine geringe Teilnahme der beiden anderen Ionen an der Leitung dadurch ermöglicht, daß eine Rückdiffusion von neutralem Salz eintritt, doch wollen wir eine so starke Dissoziation annehmen, daß wir diesen Anteil des neutralen Salzes vernachlässigen können. Dann beruht das Wesen der Polarisation also darauf, daß die Teilnahme des Anions und des indifferenten Kations am Stromtransport ausgeschaltet werden und nur das in sehr geringer Masse vorhandene Quecksilberion denselben vermittelt. Die zweite und dritte Gleichung können wir nun nach Division durch C_2 bzw. C_3 sofort integrieren und finden

$$C_2 = C_{2\infty}\, e^{\nu}, \quad C_3 = C_{3\infty}\, e^{-\nu}. \qquad (13)$$

Für diese beiden Ionen, die an der Bewegung nicht teilnehmen, gelten also die Formeln des Gleichgewichts wie in Teil 1. Sie ordnen sich so an, daß sie eine Konzentrationskette mit der E.M.K. φ_0 geben. Dividieren wir in der ersten Gleichung durch C_1 und integrieren, so erhalten wir

$$-\varphi_0 = \frac{RT}{2F} \lg \frac{C_{01}}{C_{1\infty}} - \frac{RT}{2F} \int_{x_\infty}^{0} \frac{K_1}{C_1} dx. \qquad (14)$$

Wie wir in der Einleitung behauptet haben, setzt sich die Potentialdifferenz aus zwei Teilen zusammen, der erste ist die Nernstsche Potentialdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Innern der Lösung, der zweite Teil ist die Ohmsche Potentialdifferenz, denn man sieht leicht an der Bedeutung von K_1, daß die Größe

$$\frac{RT}{2F} \int_{x_\infty}^{0} \frac{K}{C_1} dx$$

gleich Stromdichte mal Widerstand der Querschnittseinheit ist (der Widerstand ist natürlich von Ort zu Ort variabel). Zur Rechnung führen wir die früheren Bezeichnungen ein und setzen weiter

$$\frac{K_1}{2F} \sqrt{\frac{2DRT}{4\pi C_{3\infty}}} = \frac{J}{2F v_1 RT} \cdot \sqrt{\frac{2DRT}{4\pi C_{3\infty}}} = K \qquad (15)$$

dann lautet unsere Gleichung

$$K = \frac{dC_1}{d\xi} - C_1 \frac{dy}{d\xi}. \qquad (16)$$

Zur Integration multiplizieren wir beide Seiten mit $e^{-\nu}$, dann wird die Gleichung

$$K \cdot e^{-\nu} = \frac{d}{d\xi} C_1 e^{-\nu}, \qquad (17)$$

das integrieren wir von ξ_∞ bis ξ und finden

$$C_1 \cdot e^{-\nu} - C_{1\infty} = \int_{\xi_\infty}^{\xi} K \cdot e^{-\nu} d\xi. \qquad (18)$$

Die Poissonsche Gleichung lautet wieder

$$\frac{d^2 y}{2 d\xi^2} = \frac{C_1 + C_2 - C_3}{C_{3\infty}}.$$

Setzen wir hier Formel (13), (17) ein und beachten, daß

$$C_{1\infty} + C_{2\infty} = C_{3\infty},$$

so finden wir als Ausgangsgleichung

$$\frac{d^2 \nu}{2 d\xi^2} = e^{\nu} - e^{-\nu} + \frac{K}{C_{2\infty}} e^{\nu} \int_{\xi_\infty}^{\xi} e^{-\nu} d\xi. \qquad (19)$$

Wir wollen nun die Lösung in eine nach Potenzen von $\frac{K}{C_{2\infty}}$ fortschreitende Reihe entwickeln, und die quadratischen Glieder wegstreichen. Wie wir später sehen werden, kommt das wesentlich auf eine Entwicklung nach $\frac{C_{1\infty}}{C_{3\infty}}$ hinaus. Was die Zahlwerte betrifft, wird es nötig sein, daß

$$K\xi = K_1 \cdot x = \frac{J \cdot x\, 10^7}{V_1 RT}$$

klein gegen 1 sei, d. h. wenn die Länge der Kapillare von der Größenordnung 0,1 mm ist,

die Dichte des Reststromes J klein gegen $150\,\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$, das ist natürlich stets erfüllt.

Das erste Glied unserer Reihenentwicklung erhalten wir, wenn wir $K = 0$ setzen, es ist also identisch mit der im ersten Abschnitt gefundenen Lösung im Falle natürlicher Polarisation. Es erweist sich als bequem die Reihenentwicklung nicht für y, sondern für e^{-y} anzusetzen, und zwar soll dies in folgender Form geschehen

$$e^{-y} = \operatorname{cotgh}^2(\xi-\xi_0)\left(1+\frac{K}{C_{2\infty}}\cdot z\right). \qquad (20)$$

Im letzten Glied der Gleichung (19), das selbst erster Ordnung in K ist, wird natürlich nur die nullte Ordnung der Reihe beibehalten, dann finden wir für dieses Glied

$$-\frac{K}{C_{2\infty}}\cdot e^{y}(\operatorname{cotgh}(\xi-\xi_0) - 1 - (\xi-\xi_\infty)) =$$
$$-\frac{K}{C_{2\infty}}\cdot(\operatorname{tangh}(\xi-\xi_0) - \operatorname{tangh}^2(\xi-\xi_0)(1 - \xi_\infty+\xi_0] - (\xi-\xi_0)\operatorname{tangh}^2(\xi-\xi_0)).$$

Hierbei haben wir nach unserer anfangs erwähnten Voraussetzung an der Mündung der Kapillare tangh und cotgh gleich 1 gesetzt. Die Gleichung für z wird dann

$$\frac{d^2 z}{d\xi^2} = 2z\cdot\{\operatorname{tangh}^2(\xi-\xi_0) + \operatorname{cotgh}^2(\xi-\xi_0)\} +$$
$$+ 2\{\operatorname{tangh}(\xi-\xi_0) - \operatorname{tangh}^2(\xi-\xi_0)[1 - \xi_\infty+\xi_0] - (\xi-\xi_0)\operatorname{tangh}^2(\xi-\xi_0)\}. \qquad (21)$$

Eine partikuläre Lösung der homogenen Gleichung ist

$$\operatorname{sh}(\xi-\xi_0)\cdot\operatorname{ch}(\xi-\xi_0)$$

aus dieser findet man dann die vollständige Lösung zu

$$z = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2}\frac{\operatorname{sh}^3(\xi-\xi_0)}{\operatorname{ch}(\xi-\xi_0)}\frac{1}{4}(\operatorname{ch}^2(\xi-\xi_0) + \right.$$
$$+\operatorname{sh}^2(\xi-\xi_0)) - \frac{(\xi-\xi_0)^2}{2\operatorname{sh}(\xi-\xi_0)\operatorname{ch}(\xi-\xi_0)} -$$
$$-\frac{1}{2}\operatorname{tangh}(\xi-\xi_0) + \left((\xi_\infty-\xi_0-\frac{3}{4}\right)$$
$$\left.\frac{(\xi-\xi_0)}{\operatorname{sh}(\xi-\xi_0)\operatorname{ch}(\xi-\xi_0)} + 1 + \xi-\xi_\infty\right\}. \qquad (22)$$

Hier sind die Konstanten schon so bestimmt, daß z mit der oben erwähnten Annäherung an der Mündung verschwindet.

Wir setzen nun die erste Annäherung für e^{y} in Formel (18) ein und erhalten

$$C_1 e^{-y} - C_{1\infty} = K(-\operatorname{cotgh}(\xi-\xi_0) + (1+\xi-\xi_\infty), \qquad (23)$$

oder wenn wir mit e^{y} multiplizieren und für $\operatorname{tangh}\frac{y}{2}\xi-\xi_0$ in erster Annäherung wieder $e^{\frac{y}{2}}$ setzen

$$C_1 = e^{y}C_{1\infty} + K(e^{y}[1 + \xi-\xi_\infty] - e^{\frac{y}{2}}. \qquad (24)$$

Diese Gleichung ist natürlich als Definitionsgleichung für K aufzufassen, wenn wir $y = y_0$ setzen, dann finden wir

$$K = \frac{C_{1\,0}e^{-y} - C_{1\infty}}{-\xi_\infty + 1 - e^{\frac{y}{2}}}, \qquad (25)$$

oder

$$K_1 = \frac{J}{RTv_1} = 2F\sqrt{\frac{2\pi C_{1\infty}}{DRT}}$$
$$K = \frac{C_{1\infty} - C_{1\,0}e^{-y_0}}{x_\infty - \frac{1}{2F}\sqrt{\frac{DRT}{2\pi C_{3\infty}}}\left(1-e^{-\frac{y_0}{2}}\right)}. \qquad (26)$$

Da das Glied mit x_∞ im Nenner alle anderen überwiegt, so stimmt diese Formel mit der üblichen Formel für den Reststrom überein[1]). Die Abweichung, die von den andern Gliedern herrührt, ist eine Raumladungserscheinung und tritt sonst deshalb nicht auf, weil die elektrische Dichte in den anderen Abhandlungen gleich Null gesetzt wird. Bezüglich Formel (26) sei noch bemerkt, daß

$$C_{1\infty} - C_1 e^{-y_0}$$

die Abweichung der wirklichen Dichte $C_{1\infty}$ von der Gleichgewichtsdichte $C_{1\,0}e^{-y_0}$ darstellt. Die Formel (24) selbst enthält nur Glieder in nullter Ordnung in bezug auf $\frac{K}{C_{3\infty}}$, das ist ganz in der Ordnung, da $\frac{C_{1\infty}}{C_{3\infty}}$ von der gleichen Ordnung wie $\frac{K}{C_{3\infty}}$ ist. Weiter haben wir zu bilden

$$\frac{dy}{d\xi} = \frac{2}{\operatorname{sh}(\xi-\xi_0)\operatorname{ch}(\xi-\xi_0)} - \frac{K}{2C_{3\infty}}$$
$$\left\{\operatorname{tangh}^2(\xi-\xi_0) + \operatorname{sh}^2(\xi-\xi_0)\operatorname{sh}(\xi-\xi_0)\operatorname{ch}(\xi-\xi_0) + \right.$$
$$+\frac{1}{2} + \left(\xi_\infty-\xi_0-\frac{3}{4}\right)\left[\frac{1}{\operatorname{sh}(\xi-\xi_0)\operatorname{ch}(\xi-\xi_0)} -\right.$$
$$\left.-(\xi-\xi_0)\left(\frac{1}{\operatorname{sh}^2(\xi-\xi_0)} + \frac{1}{\operatorname{ch}^2(\xi-\xi_0)}\right)\right] -$$
$$-\frac{\xi-\xi_0}{\operatorname{sh}(\xi-\xi_0)\operatorname{ch}(\xi-\xi_0)} +$$
$$\left.+\frac{(\xi-\xi_0)^2}{2}\left[\frac{1}{\operatorname{sh}^2(\xi-\xi_0)} + \frac{1}{\operatorname{ch}^2(\xi-\xi_0)}\right]\right\}. \qquad (27)$$

Und wenn wir berücksichtigen, daß

---

1) Vgl. z. B. A. Eucken, Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 72, 1904. Es fehlt der Faktor 2 im Zähler, weil nur die Kationen hier den Strom tragen, außerdem steht dort $C_{1\,0}$ statt $C_{1\,0}e^{-y}$

$$\frac{1}{\mathrm{sh}^2(\xi-\xi_0)} = e^{-\nu}\left(1-\frac{Kz}{C_{3\infty}}\right)-1,$$

$$\frac{1}{\mathrm{ch}^2(\xi-\xi_0)} = 1-e^{\nu}\left(1+\frac{Kz}{C_{3\infty}}\right),$$

daher

$$\frac{1}{\mathrm{sh}(\xi-\xi_0)\,\mathrm{ch}(\xi-\xi_0)} = e^{-\frac{\nu}{2}}-e^{\frac{\nu}{2}}-\frac{Kz}{2C_{3\infty}}\left(e^{-\frac{\nu}{2}}+e^{\frac{\nu}{2}}\right)$$

ist, erhalten wir für

$$\frac{dy}{d\xi} = 2\left(e^{-\frac{\nu}{2}}-e^{\frac{\nu}{2}}\right)-\frac{K}{C_{3\infty}}\{\mathrm{sh}^2(\xi-\xi_0)[1-\mathrm{tg}(\xi-\xi_0)]+(\xi-\xi_\infty)\,\mathrm{tg}(\xi-\xi_0)\} =$$

$$= 2\left(e^{-\frac{\nu}{2}}-e^{\frac{\nu}{2}}\right)-\frac{Ke^{\frac{\nu}{2}}}{C_{3\infty}}\left(\xi-\xi_\infty+\frac{1}{1+e^{-\frac{\nu}{2}}}\right), \qquad (28)$$

im Unendlichen wird das $-\frac{K}{2C_{3\infty}}$. Das ist natürlich der einfache Ohmsche Spannungsabfall im neutralen Elektrolyten der Ionenkonzentration $C_{3\infty}$. Für die Ladung erhalten wir

$$E = -\frac{D}{4\pi}\left[\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_0-\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_\infty\right] =$$

$$= \frac{DRT}{4\pi\cdot 2F}\,2F\sqrt{\frac{2\pi C_{3\infty}}{DRT}}\left(\frac{dy}{d\xi}\right)_\infty^0 =$$

$$\sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}}\left[e^{-\frac{\nu_0}{2}}-e^{\frac{\nu_0}{2}}+\frac{Ke^{\frac{\nu_0}{2}}}{2C_{3\infty}}\left(1+\xi_\infty-\frac{1}{1+e^{-\frac{\nu_0}{2}}}\right)\right]. \qquad (29)$$

Nun haben wir den Überschuß u der vorhandenen Ionen über die bei gleichmäßiger Verteilung vorhandenen zu bilden. Setzen wir

$$U = -u\frac{1}{C_{3\infty}}\sqrt{\frac{2F}{\frac{DRT}{2\pi C_{3\infty}}}},$$

so wird

$$U = \int_{\xi_\infty}^{0}\frac{C_1+C_2+C_3-2C_{3\infty}}{C_{3\infty}}d\xi =$$

$$= \int_{\xi_\infty}^{0}\frac{C_1+C_2-C_3}{C_{3\infty}}d\xi+\frac{1}{2}\int_{\xi_\infty}^{0}\left(\frac{C_3}{C_{3\infty}}-1\right)d\xi =$$

$$= \frac{1}{2}\int_{\xi_\infty}^{0}\frac{d^2y}{d\xi^2}d\xi+2\int_{\xi_\infty}^{0}(e^{-\nu}-1)\,d\xi$$

das ist weiter

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{dy}{d\xi}\right)_{\xi_\infty}^{0}+2\int_{\xi_\infty}^{0}\left[\mathrm{cotgh}^2(\xi-\xi_0)-1+\frac{K}{C_{3\infty}}\cdot\mathrm{cotgh}^2(\xi-\xi_\infty)\cdot z\right]d\xi. \qquad (30)$$

Nach längerer Rechnung ergibt sich

$$U = -\left(e^{-\frac{\nu_0}{4}}-e^{\frac{\nu_0}{4}}\right)^2+\frac{K}{2C_{3\infty}}\left[\frac{3}{4}-e^{\frac{\nu_0}{2}}-\xi_\infty(1-\xi_\infty-e^{\frac{\nu_0}{2}})\right] \qquad (31)$$

und daraus folgt für

$$u = \frac{1}{2F}\frac{1}{2}\sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}}\left\{\left(e^{-\frac{\nu_0}{4}}-e^{\frac{\nu_0}{4}}\right)^2-\frac{K}{2C_{3\infty}}\left[\frac{3}{4}-e^{\frac{\nu_0}{2}}-\xi_\infty\left(1-\xi_\infty-e^{\frac{\nu_0}{2}}\right)\right]\right\}. \qquad (32)$$

Nun haben wir weiter die elektrostatische Spannung zu berechnen und zu diesem Zwecke wieder

$$\frac{D}{8\pi}\int_0^{\xi_\infty}\left(\frac{d\varphi}{dx^2}\right)^2 d\,x$$

zu bilden. Es wird

$$\frac{1}{4}\left(\frac{dy}{d\xi}\right)^2 = \frac{1}{2}\int_{\xi_\infty}^{\xi}\frac{d^2y}{d\xi^2}\frac{dy}{d\xi}d\xi = e^{\nu}+e^{-\nu}-2+$$

$$+\frac{K}{C_{3\infty}}\int_{\xi_\infty}^{\xi}\frac{dy}{d\xi}e^{\nu}d\xi\int_{\xi_\infty}^{\xi}e^{-\nu}d\xi = e^{\nu}-e^{-\nu}+$$

$$+2(e^{-\nu}-1)+\frac{K}{C_{3\infty}}\int_{\xi_\infty}^{\xi}\frac{dy}{d\xi}e^{\nu}d\xi\int_{\xi_\infty}^{\xi}e^{-\nu}d\xi =$$

$$= \frac{1}{2}\frac{d^2y}{d\xi^2}+2(e^{-\nu}-1)-$$

$$\frac{K}{C_{3\infty}}e^{\nu}\int_{\xi_\infty}^{\xi}e^{-\nu}d\xi+\frac{K}{C_{3\infty}}\int_{\xi_\infty}^{\xi}\frac{dy}{d\xi}e^{\nu}d\xi\int_{\xi_\infty}^{\xi}e^{-\nu}d\xi =$$

$$= \frac{1}{2}\frac{d^2y}{d\xi^2}+2(e^{-\nu}-1)-\frac{K}{C_{3\infty}}(\xi-\xi_\infty) \qquad (33)$$

mit Benutzung von (19) und partieller Integration. Dann wird

$$\frac{1}{4}\int_{\xi_\infty}^{0}\left(\frac{dy}{d\xi}\right)^2 d\xi = \int_{\xi_\infty}^{0}\left(\frac{1}{2}\frac{d^2y}{d\xi^2}+2e^{-\nu}-2\right)d\xi-$$

$$-\frac{K}{C_{3\infty}}\frac{\xi_\infty^2}{2} = U-\frac{K}{C_{3\infty}}\frac{\xi_\infty^2}{2}. \qquad (34)$$

$$\frac{D}{8\pi}\int_0^{x_\infty}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx = -\frac{D}{8\pi}\left(\frac{RT}{2F}\right)^2 2F\sqrt{\frac{2\pi C_{3\infty}}{DRT}}\cdot$$

$$4\cdot\frac{1}{4}\int_{\xi_\infty}^{0}\left(\frac{dy}{d\xi}\right)^2 d\xi = -\frac{RT}{2F}\sqrt{\frac{DRT}{2\pi}}C_{3\infty}\cdot$$

$$\frac{1}{4}\int_{\xi_\infty}^{0}\left(\frac{dy}{d\xi}\right)^2 d\xi = RTu + \frac{RTK}{2}\xi_\infty x_\infty \quad (35)$$

Wenn wir nun zur Berechnung der Kräfte übergehen, so wirken senkrecht zur Oberfläche erstens ein Zug

$$\frac{D}{8\pi}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_0^2 = \frac{C_\infty RT}{4}\left(\frac{dy}{d\xi}\right)_0^2 =$$

$$RTC_{3\infty}\left(\frac{1}{2}\frac{d^2y}{d\xi^2} + 2e^{-y_0} - 2 + \frac{K\xi_\infty}{C_{3\infty}}\right) = RTC_{3\infty}\left(\frac{C_{10}+C_{20}-C_{30}}{C_{3\infty}} + 2\frac{C_{30}}{C_{3\infty}} - 2 + \frac{K\xi_\infty}{C_{3\infty}}\right) = RT(C_{10}+C_{20}+C_{30} - 2C_{3\infty} + K\xi_\infty).$$

Zweitens ein Druck

$$(C_{10}+C_{20}+C_{30})RT,$$

der zu dem obigen Zug addiert, einen Druck

$$2C_{3\infty}RT - RTK\xi_\infty$$

ergibt. Die Größe $2C_{3\infty}RT$ ist der gewöhnliche osmotische Druck, der zweite Summand wird durch einen hydrodynamischen Effekt kompensiert, den wir folgendermaßen berechnen. Die den Strom aufrecht erhaltende, auf die Ionen wirkende Kraft ist gegeben durch (12)

$$RT\frac{\partial C_1}{\partial x} + C_1\frac{\partial^2\varphi F}{\partial x} = RTK_2 \text{ pro Volumeinheit,}$$

also

$$RTK_1 x_\infty = RTK\xi_\infty \text{ pro Flächeneinheit.}$$

Diese Kraft wird aber durch Reibung vollständig auf die Flüssigkeit übertragen. Die Flüssigkeit übt daher in der negativen x-Richtung auf die Unterlage, in diesem Falle auf die Quecksilberoberfläche, einen Druck

$$RTK\xi_\infty$$

aus, der den obengenannten gerade aufhebt. Gehen wir zur Berechnung der Kräfte senkrecht zur Oberfläche über, so haben wir zu dem in Formel (35) berechneten Druck senkrecht auf die Kraftlinien noch die Wirkung des Molekulardruckes RTu zu addieren[1]) und finden dann für die Oberflächenspannung

$$\sigma - \sigma_0 = -RT\left(2u + K\xi_\infty x_\infty\frac{K}{2}\right) =$$

$$= \frac{RT}{2F}\sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}}\left\{-2\left(e^{-\frac{y_0}{4}}e^{\frac{y_0}{4}}\right)^2 + \frac{K}{C_{3\infty}}\left[\frac{3}{4}e^{-y_0} - \xi_\infty\left(1 - \frac{\xi_\infty}{2} - e^{\frac{y_0}{2}}\right)\right]\right\}. \quad (36)$$

Wir wollen nun hier noch für K den aus Gleichung (25) folgenden Wert einsetzen, dabei werden wir die Glieder

$$\frac{1}{2F}\sqrt{\frac{DRT}{2\pi C_{3\infty}}}\left(1 - e^{-\frac{y_0}{2}}\right)$$

neben x_∞ vernachlässigen außer bei dem Gliede mit ξ_∞^2, ebenso $\frac{3}{4} - e^{-\frac{y_0}{2}}$. Es ergibt sich dann für die Formeln (29), (32), (36)

$$E = \sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}}\left\{e^{-\frac{y_0}{2}} - e^{\frac{y_0}{2}} + \frac{e^{\frac{y_0}{2}}C_{1\infty} - C_{10}e^{-y_0}}{C_{3\infty}}\right\} \quad (29')$$

$$u = \frac{1}{2F}\sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}}\left\{\left(e^{-\frac{y_0}{4}} - e^{\frac{y_0}{4}}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(e^{-\frac{y_0}{2}} - e^{\frac{y_0}{2}}\right)\frac{C_{1\infty} - C_{10}e^{-y_0}}{C_{3\infty}}\right\} - \frac{C_{1\infty} - C_{10}e^{-y_0}}{2}x_\infty \quad (32')$$

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{RT}{2F}\sqrt{\frac{DRTC_{3\infty}}{2\pi}}\left\{-2\left(e^{-\frac{y_0}{4}} - e^{\frac{y_0}{4}}\right)^2 - \left(e^{\frac{y_0}{2}} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{-\frac{y_0}{2}}\right)\frac{C_{1\infty} - C_{10}e^{-y_0}}{C_{3\infty}}\right\} + \frac{C_{1\infty} - C_{10}e^{-y_0}}{2}x_\infty. \quad (36')$$

Vor der Diskussion wollen wir noch einmal unsere Annahme hervorheben: Es sollen überall die idealen Gasgesetze gelten, d. h.

$$C_1\cdot e^{y_0},\ C_2\cdot e^{y_0},\ C_3\cdot e^{-y_0}\left(C \text{ in } \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}\right)$$

müssen klein gegen 10^{-3} sein. Dann sollen auf die Ionen nur rein elektrische, auf die neutralen Salzmoleküle gar keine Kräfte wirken. Im stationären Endzustand soll die ganze Leitung von den Quecksilberionen übernommen sein, der Einfluß der Diffusion der neutralen Moleküle und der Einfluß der Ionen des Lösungsmittels ist vernachlässigt. Alle Gleichungen sollen bis an die als Ebene gedachte Metalloberfläche gelten. Endlich sind die Quecksilberionen überall als $Hg^{\cdot\cdot}_2$ angenommen, während bei ganz hohen Verdünnungen viel-

1) Die hydrodynamische Zusatzkraft wurde vernachlässigt, da es sich zeigt, daß sie einer höheren Potenz des Bruches $\frac{\text{Umfang}}{\text{Oberfläche}}$ proportional ist.

leicht ein Zerfall in einwertige Ionen[1]) stattfindet.

Infolge des kleinen Wertes von C_{1_0} und der Beschränkung, die wir y_0 auflegen mußten, können wir stets $C_{1_0} \cdot e^{-y}$ neben C_{1_∞} vernachlässigen, wenn nicht C_{1_∞} durch die Anwesenheit von Komplexe bildenden Ionen abnorm herabgesetzt ist. Nun zeigen unsere Formeln durchwegs eine Abweichung gegen die Formel bei natürlicher Polarisation. Doch ist in den meisten praktisch vorkommenden Fällen $\frac{C_{1_\infty}}{C_{3_\infty}}$ als klein gegen das erste Glied aufzufassen, denn C_{1_∞} bedeutet ja die Menge Quecksilberionen, die tief in der Lösung vorhanden sind. Wenn auch an der Quecksilberoberfläche selbst sich die Lösung bald mit Quecksilberionen sättigen wird, so ist das, wenn keine besonderen Maßregeln angewandt werden (wie z. B. lange dauerndes Schütteln) in der Lösung selbst doch nicht der Fall, und die Ionen, die anfangs in der Kapillare waren, kommen im stationären Zustand nicht mehr in Betracht. So werden praktisch die Glieder in der geschlungenen Klammer, die die Abweichungen vom Fall der natürlichen Polarisation darstellen, nicht in Betracht kommen. Das Glied $RTC_{1_\infty} x_\infty$ dagegen kann merklich in Betracht kommen, denn es ist, wenn x in Millimetern, die Konzentration in Mol pro Liter ausgedrückt wird, $\sim 25 \cdot 10^5 Cx$ und für gesättigtes Hg_2SO_4 ist $C \sim 8 \cdot 10^{-4}$[2]).

Das entspricht also einer Erhöhung des Wertes der Oberflächenspannung auf der ganzen Kurve, die proportional der Konzentration der Quecksilberionen und daher vom Anion abhängig ist. Die Proportionalität mit der Länge der Kapillare kann bei denjenigen Meßmethoden, bei denen die Stellung der Kuppe in der Kapillare sich ändert, Fehler verursachen. Im übrigen bleibt aber das Maximum der Kapillarkurve an der Stelle $y_0 = 0$, bestimmt also den Nullpunkt des Potentials (unter Vernachlässigung des Gliedes $RTC_{1_0} e^{-y}$). Die Kurve ist nicht mehr exakt symmetrisch, doch dürften die Abweichungen kaum merklich sein. Weder die Lippmann-Helmholtzsche, noch die Gibbs-Warburgsche Gleichung sind exakt richtig.

Zusammenfassung.

1. Es wird vorausgesetzt, daß sich das Quecksilber, daß die Elektrode bildet, bis an eine scharfe Grenzfläche heran praktisch wie ein idealer Leiter verhält. Dann herrscht bei der Berührung mit einer Lösung im Gleichgewicht an dieser Grenzfläche stets (bei gegebener Temperatur) eine konstante Konzentration der Quecksilberionen. Wirken auf diese Ionen in der Lösung keine anderen als die elektrischen Kräfte, so ist diese Konzentration gleich der der Lösungstension entsprechenden.

Der aus dem Boltzmannschen Prinzip folgende Ansatz für die Konzentration

$$C_1 = C_{1_\infty} \cdot e^y, \quad C_3 = C_{3_\infty} \cdot e^{-y}$$

erweitert die Gültigkeit der Nernstschen Gleichung auch auf das Innere der Doppelschicht, wo sich sowohl Potential als auch Konzentration von Punkt zu Punkt ändern.

2. Eine Unterscheidung zwischen Nernstschen Potentialen und Adsorptionspotentialen ist logisch kaum durchzuführen, man könnte nur unterscheiden, ob sich die Kräfte, die vom Metall auf die Ionen ausgeübt werden, in die Lösung hinein erstrecken oder nicht, und den Teil des Gesamtpotentials, der von den sich über die Oberfläche hinaus erstreckenden Kräften herrührt, Adsorptionspotential nennen.

3. Unter der Annahme, daß auf die Ionen nur elektrische, auf die neutralen Moleküle gar keine Kräfte wirken, wird im Anschluß an Chapman der Bau der Doppelschicht, die von der natürlichen Polarisation herrührt, berechnet, ebenso ihr Einfluß auf die Oberflächenspannung. Es zeigt sich, daß sowohl die Lippmann-Helmholtzsche als auch die Gibbs-Warburgsche Gleichung gelten und beide zum gleichen Resultat führen, wenn außer dem Quecksilbersalz noch ein indifferenter Elektrolyt von gleicher Wertigkeit zugesetzt ist.

4. Eine äußere angelegte polarisierende Kraft bewirkt ein solches Diffusionsgefälle des Anions und des indifferenten Kations, daß sie sich an der Leitung nicht beteiligen. Ihre Konzentration an der Elektrodenoberfläche ist ebenso wie in Punkt 3 durch die Nernstsche Formel gegeben. Beim Kurzschluß der Kette liefern sie die EMK. der Polarisation. Die ganze Leitung übernimmt das Quecksilberion. Das Potential setzt sich aus zwei Teilen zusammen, deren erster sich aus der Nernstschen Formel und der Quecksilberionenkonzentration in der Lösung berechnet, deren zweiter den Ohmschen Spannungsabfall in der Kapillaren, in welcher eine starke Verminderung der den Strom tragenden Ionen eingetreten ist, bedeutet. Die Oberflächenspannung ist nicht identisch mit der im Punkte 3 bei gleichem Potential, doch bleibt praktisch das Maximum beim absoluten Nullpunkt, nur ist sein Wert vergrößert. Weder

1) A. Ogg, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 295, 1899.
2) K. Drucker, Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 361, 1901.

die Gleichung von Lippmann-Helmholtz noch die von Gibbs-Warburg gelten mehr genau.

(Eingegangen 14. Juli 1919.)

Neue Apparate für Lichttelephonie.

Von Hans Thirring.

Durch Simons Entdeckung des sprechenden Lichtbogens wurde um die Jahrhundertwende der Bellschen Lichttelephonie ein starker Impuls erteilt und eine der letzten Leistungen Simons vor seinem Tode bestand wieder darin, an jenen Verbesserungen mitzuwirken, die an der durch den Krieg aktuell gewordenen Lichttelephonie vorgenommen wurden.

Der Verfasser dieser Zeilen hat einen Teil der diesbezüglichen Versuche mit Simon gemeinsam durchgeführt und die Arbeiten auch nach dessen Tode fortgesetzt und zum Abschluß gebracht, so daß jetzt fertig brauchbare Sende- und Empfangsgeräte für Lichttelephonie vorliegen, die im folgenden beschrieben werden sollen.

Soweit sich aus der sehr reichhaltigen, bei Ries[1]) zitierten Literatur über das Selen beurteilen läßt, war vor dem Kriege der erfolgreichste Vorkämpfer der Lichttelephonie Ernst Ruhmer[2]). Daß trotz seiner Bemühungen die Lichttelephonie keinen Eingang in die Praxis gefunden hat, liegt wohl darin, daß die erzielten Reichweiten in keinem Verhältnis zu den aufgewendeten Mitteln standen. Ruhmer verwendete für seine Versuche auf größere Distanzen einen 60-cm-Marinescheinwerfer als Sender und einen 90-cm-Parabolspiegel als Empfänger; Gewicht und Kosten einer derartigen Einrichtung sind für eine Anlage, deren Reichweite einige wenige Kilometer beträgt, viel zu groß. Außerdem sind Ruhmers Angaben betreffs der erzielten Distanzen sicher übertrieben gewesen[3]).

Während des Krieges (allerdings ziemlich spät) kam die Lichttelephonie wieder zur Geltung, weil man in ihr ein Nachrichtenmittel erkannte, daß den Vorteil einer drahtlosen, gerichteten, vom Gegner nicht abhörbaren telephonischen Verbindung besaß. Es wurden daher im Jahre 1917 zuerst unabhängig voneinander in Deutschland (von Simon) und in Österreich (vom Verfasser) Versuche angestellt, die nachher gemeinsam fortgesetzt wurden und auf die Ausarbeitung eines praktisch brauchbaren Typs von Apparaten abzielten[1]). Die Fertigstellung der Apparatur nahm einige Zeit in Anspruch, so daß die Geräte an der Front selbst nicht mehr in Verwendung kamen. Es ist aber zu erwarten, daß die Lichttelephonie in ihrem jetzigen Zustande ein auch für Friedenszwecke brauchbares Nachrichtenmittel darstellen wird, so daß die auf ihre Verbesserung abzielenden Versuche ein nicht bloß theoretisches Interesse besitzen.

Den Ausgangspunkt für die Verbesserungen bildete natürlich die Verwendung von Lautverstärkern im Empfänger; man konnte damit rechnen, daß dadurch bei gleichzeitiger Erhöhung der Reichweite die Dimensionen des Sende- und Empfangsspiegels herabgesetzt werden könnten. Nun ist aber der Verstärkung von Strömen bei der drahtlosen Telegraphie und verwandten Gebieten eine obere Grenze gesetzt durch die Größe der Störungen, die sich den zu verstärkenden Strömen überlagern. Bei der drahtlosen Telegraphie z. B. kann man bei gegebener Sendeleistung die Reichweite durch genügende Empfangsverstärkung darum nicht ins Unbegrenzte steigern, weil die atmosphärischen Störungen, die ja bis zu einem gewissen Grade mitverstärkt werden, schließlich die Signale übertönen. Bei der Lichttelephonie liegt nun die Quelle derartiger Störungen zum größten Teil in der Selenzelle selbst. Beim Stromdurchgange durch metallisches Selen scheinen sich fortwährend molekulare Prozesse (Umlagerung von Kristallen und dgl.) abzuspielen, die spontane Widerstandsschwankungen zur Folge haben. Es tritt deswegen auch bei unbelichteter Selenzelle eine Erscheinung auf, die dem von Schottky[2]) behandelten „Schroteffekt" verwandt ist, und die sich durch ein mehr oder weniger starkes Rauschen im Telephon kundgibt. (Dieser Effekt ist übrigens keine spezielle Eigenheit der Selenzellen; er machte sich gelegentlich eines Versuches, bei dem eine Kalium-Photozelle als Empfänger benutzt wurde, noch stärker bemerkbar.) Dieses Rauschen der Zellen ist ungefähr proportional der durch die Zellen fließenden Gleichstromleistung; es wächst also einerseits mit der Belastung, andererseits mit der Leitfähigkeit der Zellen. Zur deutlichen Sprachübertragung ist es nun notwendig, daß die Amplituden des

1) Chr. Ries, Das Selen, Dießen vor München 1918.
2) E. Ruhmer, Elektrotechn. Zeitschr. 23, 859, 1902 und 25, 1021, 1904.
3) Nach Simons Aussage war es ganz ausgeschlossen, daß Ruhmer (wie l. c. behauptet wird) über eine Entfernung von 15 km eine deutliche Sprachübertragung erzielen konnte.

1) Ein großer Teil der Versuche wurde im K-Laboratorium des Wernerwerkes von Siemens & Halske durchgeführt, welche Firma sich um den Ausbau der Lichttelephonie besondere Verdienste erworben hat.
2) W. Schottky, Ann. d. Phys. 57, 541, 1918.

durch die Lichtschwankungen aufgeprägten Wechselstromes groß seien gegenüber den Amplituden der durch die spontanen Widerstandsänderungen verursachten Stromschwankungen. Bezeichnen wir die ersteren mit A_w und die letzteren mit A_s, so ergibt sich folgendes: Während es früher (ohne Verstärker) in erster Linie darauf ankam, den Absolutwert von A_w so groß zu machen, daß man im Telephon die Hörbarkeitsschwelle erreichte, kommt es jetzt, da man hinreichend weit verstärken kann, viel mehr auf das Verhältnis $A_w : A_s$ an. Bezeichnen wir ferner mit I_w die mittlere Amplitude der Intensitätsschwankungen des vom Sender kommenden, auf die Selenzelle fallenden Lichtes und mit I_s die Intensität jenes Anteils des auf die Selenzelle fallenden Lichtes, der vom diffusen Tageslicht herrührt, so wächst $A_w : A_s$ gleichzeitig mit $I_w : I_s$. Denn I_w ruft ja die gewünschten Widerstandsschwankungen hervor, während I_s nur den durch die Zellen fließenden Gleichstrom verstärkt und dadurch das Rauschen vermehrt. Bei gegebener Distanz zwischen Sender und Empfänger und gegebenen Dimensionen des Empfangspiegels ist nun $I_w : I_s$ am größten im Brennfleck des Empfangsspiegels oder der Empfangssammellinse. Während nun Ruhmer eine Selenzelle, deren wirksame Oberfläche mehrere cm² maß, extrafokal stellte, ergibt sich jetzt bei der Verwendung von Lautverstärkern die Möglichkeit, ganz kleine Selenzellen zu benützen, deren Oberfläche von dem (nie ganz scharfen) Brennfleck des Empfängers voll bedeckt wird. Das war früher darum nicht möglich, weil eine Zelle von der Größe des Brennfleckes (wirksame Oberfläche ca. 1 mm²) selbst bei sehr kleinen Elektrodenabständen einen Dunkelwiderstand von der Größenordnung 1 Megohm hat und dabei keine höheren Belastungen als etwa 20 Volt verträgt. Die Leistung des durch die Zelle fließenden Gleichstromes ist also sehr gering; noch geringer ist erfahrungsgemäß die von den Lichtschwankungen bewirkte Wechselstromleistung, sie reicht daher für den Telephonbetrieb ohne Verstärker nicht aus. Jetzt hingegen, wo man sehr weitgehend verstärken kann, ist die Anordnung mit kleiner in den Brennpunkt gestellter Selenzelle am günstigsten, da für sie $A_w : A_s$ am größten ausfällt. Allerdings darf auch bei Verwendung von Lautverstärkern der Wert von A_w selbst eine gewisse Grenze nicht unterschreiten, da sonst die Nebengeräusche, die bei sehr hoher Verstärkungszahl in den Audionröhren selbst unvermeidlich auftreten, störend wirken. Es zeigte sich, daß dies eintritt, wenn der Dunkelwiderstand der Selenzellen ca. 10 Megohm überschreitet. Definieren wir als spezifische Flächenleitfähigkeit σ einer Selenzelle ihre Dunkelleitfähigkeit dividiert durch die wirksame Oberfläche, so ergibt sich aus dem Gesagten, daß bei einer Zelle der angegebenen Größe

$$\sigma \leq 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-2}$$

sein muß. Bei den am meisten gebräuchlichen Zellen des Bidwellschen[1]) Typus mit bifilarer Drahtwicklung ist es nun (insbesondere bei kleiner Dimensionierung der ganzen Zelle) schwer möglich den angegebenen Mindestwert für σ zu erreichen. Von vornherein scheinen die gravierten Zellen des Liesegangschen[2]) Typus für den angestrebten Zweck am geeignetsten zu sein. Simon verwendete nun auch bei seinen Versuchen 1917 solche Zellen, vertauschte sie aber später gegen die vom Verfasser konstruierten. Es zeigte sich nämlich, daß gerade die gravierten Zellen eine gewisse Neigung zum Rauschen besitzen, und zwar um so mehr, je größer ihr σ ist. Das dürfte auf den Umstand zurückzuführen sein, daß beim Ritzen des Platinspiegels kleine Zacken an den Rändern des Metalls entstehen, so daß also der Elektrodenabstand längs eines Gitterstriches variiert. Das hat nun eine ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte zur Folge, was unter Umständen zu kleinen lokalen Erhitzungen und zu kleinen Stromschwankungen nach Art des Schroteffektes Anlaß geben kann.

Der Verfasser hatte nun schon früher Selenzellen mit kleiner Oberfläche und möglichst großen σ-Werten gebaut, die dazu bestimmt waren, Scheinwerfersignale auf größere Entfernungen zu empfangen und zum Schließen eines Relais zu verwenden. Sie bestehen im wesentlichen aus zwei Scharen kammartig ineinander greifender Elektroden aus sehr dünnem Metallblech, die durch Glimmer voneinander isoliert sind (Fig. 1). Dieses kondensatorartige

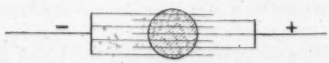


Fig. 1.

Gebilde wird auf der Hochkantseite abgeschliffen und poliert und hierauf mit einem kreisrunden Selenfleck von ca. 1 mm Durchmesser und etwa 0,01 mm Dicke versehen[3]). Es war nun naheliegend, diese Zellen auch für die Lichttelephonie

1) Chr. Ries, a. a. O. S. 45.
2) a. a. O. S. 50.
3) Diese Zellen, die übrigens auch für eine bequeme, allerdings nicht sehr exakte Methode der Sternphotometrierung gut brauchbar sind, werden von der Firma I. Malovich & Cie, Wien-Hernals erzeugt.

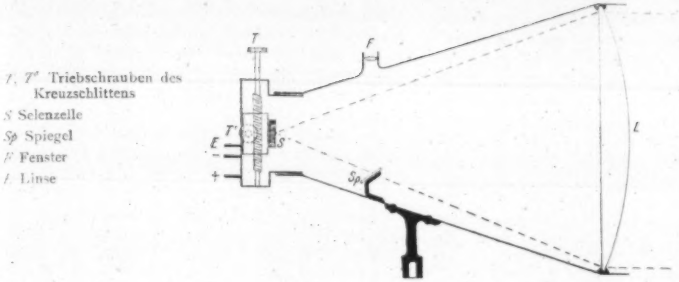


Fig. 2.

zu verwenden. Dabei zeigten gleich die ersten Versuche ihre Überlegenheit gegenüber einer Reihe von anderen zur Verfügung stehenden Zellen, da infolge der vollen Ausnützung des intensiven Brennfleckes in der Empfangskamera das in Frage kommende Verhältnis $A_w : A_s$ bedeutend größer war als bei den Vergleichszellen. Allerdings trat auch hier anfangs bei Steigerung der Reichweite und entsprechend größerer Verstärkung das Rauschen der Zellen sehr störend auf und erst nach langwierigen Versuchen gelang es, Zellen herzustellen, für die die Störungsamplituden A_s bei der verwendeten Spannung von ca. 14 Volt so klein wurden, daß sie auch bei der höchsten erreichbaren Verstärkung unterhalb einer gewissen zulässigen Grenze bleiben.

Die zweite Schwierigkeit beim Arbeiten mit maximaler Verstärkung (4 Röhren in Kaskadenschaltung) bietet das bekannte Pfeifen der Röhren, das gerade dann leicht auftritt, wenn im Primärkreis ein hoher Widerstand liegt, wie das ja bei der Lichttelephonie eben der Fall ist, wo die Selenzelle im Eingangskreise liegt. Diese Schwierigkeit zu beseitigen gelang nur bei den Viererkasten von Siemens & Halske vermittelst statisch geschützter Zuleitungen. Die von der Selenzelle zur Eingangssteckbüchse des Lautverstärkers führenden, isolierten Drähte sind mit einem Netz von Drahtlitzen umsponnen, das gleichzeitig mit dem metallischen Teil der Empfangskamera und dem Gehäuse des Lautverstärkers geerdet ist. Diese Vorsichtsmaßregel gestattet es, sehr hohe Verstärkungszahlen zu erreichen, ohne daß ein Selbsttönen der Verstärkerröhren eintritt.

Das Empfangsgerät.

Das Empfangsgerät besteht aus einem optischen Teil, der Empfangskamera, in deren Brennebene die Selenzelle angebracht ist und einem elektrischen Teil, dem Lautverstärker samt Anoden- und Heizbatterie und einem Telephon (Kopfhörer). Als Empfangskamera verwendete der Verfasser einen konischen Blechtubus, der mit einer einfachen Plankonvexlinse von 22 cm Durchmesser und 30 cm Brennweite ausgestattet war (Fig. 2). An seiner Rückseite trägt der Tubus einen abschraubbaren Deckel, in den auf einem Kreuzschlitten hoch und seitlich verstellbar die Selenzelle eingesetzt wird. Ein kleines Fenster F und ein Spiegel S gestatten es, nach Art einer Spiegelreflexkamera den Brennfleck der vom Sender kommenden Strahlen auf die Selenzelle einzustellen. Man sieht nämlich auf der Oberfläche des Selenzellengehäuses das reelle Bild der vor der Empfangskamera liegenden Landschaft und kann mittels der Schrauben des Kreuzschlittens das Bild der Sendelichtquelle mit dem Selenfleck der Zelle zur Deckung bringen. Bei großen Distanzen vom Sender machte manchmal dieses Einstellen Schwierigkeiten, da die Abbildung durch die sphärisch und chromatisch nicht korrigierte Linse äußerst mangelhaft ist, so daß man bei sehr hellem Tageslicht den Brennfleck der Scheinwerferstrahlen auf der Zelle gar nicht sieht. In diesem Falle half man sich dadurch, daß man den Tubus mittels einer groben, außen angebrachten Visiervorrichtung zunächst ungefähr in die richtige Stellung brachte und mit dem Telephon am Ohr den Kreuzschlitten so lange verstellte, bis man die auch auf sehr große Distanzen gut hörbaren Summersignale des Senders (siehe unten) wahrnahm. Der Deckel trägt an seiner Außenseite einen dreifachen Stecker; zwei Kontakte davon dienen zur Zu- und Ableitung des Selenzellenstromes; der dritte Kontakt hat Schluß mit dem Gehäuse und wird mit dem Mantel der geschützten Zuleitungsschnur verbunden.

Neben der beschriebenen Empfangskamera wurden auch die in der deutschen Armee einge-

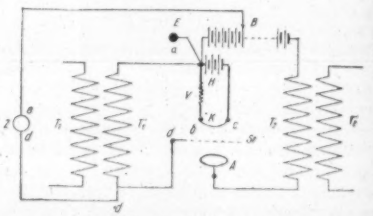
führten Blinkgeräte als Empfänger verwendet, indem man einfach an Stelle des Glühlampenhalters einen Kontaktschlitten aufmontierte, der die Selenzelle trug. Und zwar konnte sowohl das *G*-Blinkgerät (25-cm-Spiegel) als auch das *M*-Blinkgerät (16-cm-Spiegel) ohne weiteres verwendet werden.

Neuerdings stellt die Firma Carl Zeiß, Jena, die die Fabrikation der Geräte übernommen hat, einen Linsenempfänger her, bei dem der Kreuzschlitten ganz entfällt. Die Feineinstellung geschieht mit Hilfe des durch Trieb hoch und seitlich verstellbaren Stativfußes, der auch bei den Blinkgeräten verwendet wurde.

Von Lautverstärkern gelangten verschiedene Typen zur Erprobung. Simon verwendete einen Viererkasten der Süddeutschen Telephon- und Kabelfabrik, der mit A.-E.-G.-Röhren ausgestattet war. Der Verfasser benützte zunächst einen Dreiröhrenverstärker der Telefunkengesellschaft, hernach einen ebensolchen der Wiener Lorenz-Werke und schließlich Viererkasten von Siemens & Halske und von der A.-E.-G. Von allen diesen Verstärkern bewährte sich der Viererkasten von Siemens & Halske weitaus am besten. Die beiden anderen Vierröhrenverstärker pfeifen bei der unten angegebenen Schaltung, sobald man alle 4 Röhren einschaltet, selbst dann, wenn man die geschützten Zuleitungen verwendet, und erreichen auch nicht den Verstärkungsgrad des Siemens-Lautverstärkers. Die Apparate mit drei Röhren verstärken für die großen Distanzen nicht ausgiebig genug. Es wurden daher Reichweiten über 6 km nur mit dem Siemens-Lautverstärker erzielt. Für Reichweiten bis zu 6 km leistet auch der Telefunkenverstärker gute Dienste.

Die neuen Verstärker mit den Zweigitterröhren und niedriger Anodenspannung standen dem Verfasser zur Erprobung noch nicht zur Verfügung.

Die Viererkasten enthalten gebräuchlicherweise einen Eingangsübertrager mit mehreren Primärwicklungen, die verschiedene Windungszahlen haben und an ein Pachytrop angeschlossen sind. Man kann damit das Umformungsverhältnis des Eingangsübertragers stufenweise variieren und so der Impedanz des jeweils benützten Empfängerkreises anpassen. Bei der Lichttelephonie ist nun diese Impedanz sehr groß, da die hochohmige Selenzelle im Empfänger liegt. Sie ist von derselben Größenordnung (ca. 1 Megohm) wie der Scheinwiderstand des Gitterstromkreises; man würde also für die lichttelephonischen Zwecke am besten einen Eingangsübertrager mit sehr hoher Windungszahl und dem Umformungsverhältnis 1 : 1 wählen. Um nun an die schon in den Verstärkerkasten vorhandenen Eingangsübertrager (die in allen Stufen die Stromstärke heruntertransformieren, also für hochohmige Selenzellen schlecht angepaßt sind) anzuschließen, wurde die aus dem beistehenden Schema (Fig. 3)



Z Selenzelle, T_1, T_1', T_2, T_2' Transformatorwicklungen, *B* Anodenbatterie, *H* Heizbatterie, *V* Variatur, *K* Glühkathode, *St* Steuerelektrode, *A* Anode, *E* Kontaktklemme des Gehäuses.

Fig. 3.

ersichtliche Schaltung angewendet, die sich sehr gut bewährte. Die für die Selenzelle benötigte Spannung von ca. 14 Volt wurde direkt von der Anodenbatterie abgezweigt. Dadurch entfällt die Verwendung einer zweiten Trockenbatterie, was angesichts der Unzuverlässigkeit dieser Stromquellen vorteilhaft ist. Der von der Selenzelle kommende Strom wird nun nicht an die Primärwicklung des Eingangsübertragers angeschlossen (diese bleibt vielmehr unbenützt und offen), sondern direkt an die Enden der Sekundärwicklung. Daß nun die Widerstandsschwankungen der Selenzelle Potentialschwankungen des Gitters [auf denen ja die Wirkung des Verstärkers beruht[1]] hervorrufen muß, geht aus dem Schaltungsschema hervor. Es handelt sich nur noch um die Frage, ob im Zeitmittel das Gitterpotential den für die günstigste Verstärkung erforderlichen Wert (einige Volt negativ gegenüber der Mitte des Glühfadens) hat. Das ist nun, wie man leicht zeigen kann, bei der angegebenen Schaltung in der Tat der Fall. Das negative Ende der Anodenbatterie ist an das Gehäuse des Lautverstärkers angeschlossen; wir wollen die willkürliche Konstante des Potentials so wählen, daß das Gehäuse (Punkt *a*, Fig. 3) das Potential Null hat. Die eine Klemme der Selenzelle (Punkt *e*) hat dann, wenn die Selenzellenspannung bei ca. 14 Volt (10 Trockenelemente) abgezweigt wird, das Potential + 14. Der Ohmsche Widerstand der Sekundärwicklung des Eingangstransformators ist ca. 50000 Ohm, wenn also

1) Über die Theorie der Verstärkerröhren vgl. H. Barkhausen, Jahrb. d. drahtlosen Telegr. **14**, 27, 1919.

die Selenzelle 1 Megohm Widerstand hat, dann hat die andere Klemme der Zelle und gleichzeitig das Gitter (Punkt *d*) das Potential + 0,7. Der Potentialabfall im Heizstromkreis ist nun bei der verwendeten Spannung von 6 Volt so, daß im Variator ca. 3 Volt verloren gehen; es hat also der Punkt *b* das Potential + 3 und der Punkt *c* das Potential + 6; die Mitte des Glühfadens daher + 4,5. Das Gitter hat also eine mittlere Bremsspannung von — 3,8 Volt, was vollkommen ausreichend ist. (Im normalen Betrieb beträgt bei diesen Lautverstärkern die Bremsspannung ca. — 4,5 Volt, die Potentialverschiebung von + 0,7 Volt hat, wie die Versuche zeigten, auf die Verstärkerwirkung keinen merklichen Einfluß.) Natürlich läßt sich diese Schaltung nur für hochohmige Selenzellen verwenden. Hätte die Zelle etwa nur 50000 Ohm Widerstand, so würde die durch die Schaltung bewirkte Potentialverschiebung ca. + 7 Ohm betragen, wodurch die Verstärkerwirkung, wie die Theorie der Audionröhren lehrt, vernichtet würde. Von Siemens & Halske wurde daher bei einer Reihe von Lautverstärkern eine Schaltung eingebaut, die der hier angegebenen im Prinzip verwandt ist, bei der aber durch eine geeignete Überbrückung mittels Widerstands und Kapazität die Potentialverschiebung des Gitters unabhängig vom Widerstand der Selenzelle auf Null reduziert wird.

Das Sendegerät.

Als Sender wurden in erster Linie Bogenlichtscheinwerfer, und zwar die beiden kleinsten feldmäßigen Typen mit 25 cm- und 35 cm-Spiegel benützt, später auch Blinkgeräte, wobei also an Stelle des sprechenden Lichtbogens Glühlampen in Verwendung kamen.

Die Schaltung war in beiden Fällen die ursprüngliche, von Simon angegebene: Induktive Überlagerung des Mikrophonstromes über den Lampenstrom (Fig. 4). Der Duddelsche Kunstgriff (Überbrückung der Generatormaschine durch eine Kapazität) wurde auch wiederholt angewendet, es ergab sich aber kein Unterschied gegenüber der einfachen Schaltung (Fig. 4). Im Transformator, der das Umformungsverhältnis 1 : 1 hat, sind beide Wicklungen ineinander gewickelt, damit der gegenseitige Induktionskoeffizient möglichst groß wird. Als Stromquelle für das Mikrophon diente eine 12-Volt-Sammlerbatterie. Später wurde dann, um die Verwendung der schweren und teueren Sammler zu ersparen, die in Fig. 5 angegebene Schaltung verwendet, bei der die für das Mikrophon benötigte Spannung direkt aus dem Hauptstromkreis abgezweigt wird.

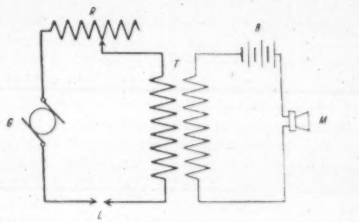


Fig. 4.

Zu Fig. 4 u. 5: *G* Generatormaschine, *R* Regulierwiderstand, *L* Lichtbogen, *T* Transformator, *B* Batterie, *M* Mikrophon.

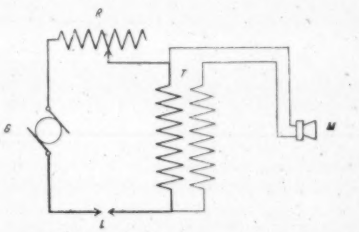


Fig. 5.

Die Auswahl geeigneter Mikrophone bot zunächst einige Schwierigkeiten, da sich zeigte, daß die wenigsten von den im Postbetrieb verwendeten Mikrophonen der hohen Strombelastung, die man ihnen zumuten mußte, gewachsen waren. Gute Resultate ergaben: Körnermikrophone der Telephonfabrik-A.-G. vormals Berliner und ein ebensolches von der österreichischen Ericson-Elektrizitätsgesellschaft für diesen Zweck eigens gebautes Mikrophon. (Beide mit horizontal liegender Membran.) Es ist wesentlich, daß die Füllung aus nicht zu feinen Kohlekörnern besteht und ziemlich locker ist. Ferner wurden verschiedene Typen von Starkstrommikrophonen durchprobiert, wobei sich am besten jenes der Tagtelephon A.-B. Stockholm bewährte. Die verwendete Stromstärke war 1,4—1,8 Ampère. Als Anrufsignal werden Summerzeichen verwendet; mittelst eines Umschalters kann mit einem Handgriff an Stelle des Mikrophons ein Summer eingeschaltet werden. Versuche ergaben, daß diese Summerzeichen auf große Distanzen hörbar sind, selbst wenn die Einstellung des Scheinwerfers und des Empfängers noch nicht das Optimum erreicht hat.

Bei der in Fig. 5 angegebenen Schaltung kann das ganze für die Lichttelephonie erforderliche Zubehör (Transformator, Mikrophone,

Summer usw.) in einer Holzkiste von der Größe 35×25×25 cm und ca. 15 kg Gewicht untergebracht werden. Man braucht bloß diese Zusatzkiste zwischen Scheinwerfer und Stromquelle einzuschalten, um das Beleuchtungsgerät als Sendegerät für Lichttelephonie zu verwenden. Die in der österreichischen Armee für den Betrieb der 25- und 35-cm-Scheinwerfer normierten kleinen, fahrbaren Benzindynamos ließen sich für die Lichttelephonie ohne weiteres benützen. Hingegen traten bei Verwendung von Boschapparaten als Stromquelle die Kollektorgeräusche des Generators so stark hervor, daß die deutliche Sprachübertragung gestört wurde. Wenn der Scheinwerfer an ein städtisches Netz angeschlossen wird, so hört man im Empfänger die von den großen Dynamos verursachten Stromschwankungen fast gar nicht durch. Es kam nur mitunter vor, daß in der Nachbarschaft ein kleiner Gleichstrommotor mit defektem Kollektor an das gleiche Netz angeschlossen war; das wirkte störend.

Eine notwendige Bedingung für deutliche Sprachübertragung ist gute Fokussierung und korrekte Richtungseinstellung des Scheinwerfers. Die ersten Versuche auf größere Entfernungen mißlangen hauptsächlich infolge Versagens der Richtmittel. Erst nachdem auf die Scheinwerfer Zeißsche Visierfeldstecher aufmontiert worden waren, konnte man auch bei Tageslicht stets mit Sicherheit den Strahlenkegel auf die Empfangsstation werfen.

Die Visiervorrichtung mit Tripelstreifen war von den deutschen Signalgeräten (Blinkgeräten) her übernommen worden. Der nächste Schritt zum Ausbau der Lichttelephonie bestand nun in dem Versuche, die Blinkgeräte selbst als Sender für Lichttelephonie herzurichten, da es für die angestellten Zwecke wichtig war, ein kleines tragbares, von jeder Starkstromquelle unabhängiges Sendegerät zur Verfügung zu haben. In der Tat gelang es nun auch mit den in den Blinkgeräten verwendeten „Nachtlampen", die einen Leistungsverbrauch von kaum 5 Watt haben, auf mehrere Kilometer Distanz zu telephonieren. Die gegenüber den Scheinwerfern weitaus geringere Lichtintensität wurde dadurch wettgemacht, daß das Verhältnis des überlagerten Sprechstromes zum Speisestrom viel größer war als bei der Bogenlampe. Zu diesem Zweck wurden bei den Blinkgeräten Sendeverstärker verwendet, die von Siemens & Halske gebaut wurden. Über die Einrichtung dieses Primärverstärkers ist der Verfasser noch zu Stillschweigen verpflichtet.

Die erzielten Resultate.

Mit den im vorstehenden beschriebenen Geräten konnte die Reichweite der Lichttelephonie gegenüber den früher erzielten Resultaten wesentlich gesteigert werden. Die Angaben Ruhmers sind, wie schon in der Einleitung erwähnt, mit einem großen Fragezeichen zu versehen. Simon hat in Göttingen um 1901 mit einem 90-cm-Marinescheinwerfer als Sender Versuche angestellt. Nach einer mündlichen Mitteilung an den Verfasser konnte damals knapp auf 1 km gesprochen werden[1]).

Mit den Blinkgeräten und Sendeverstärkern wurde nun im Herbst 1918 eine größere Anzahl von gelungenen Versuchen auf Distanzen von ca. 3 km ausgeführt. Die größte mit diesen Geräten bisher erzielte Reichweite war 4,6 km.

Mit den 25- und 35-cm-Scheinwerfern (Schaltung nach Fig. 4 und 5) wurde seit September 1918 meist auf Distanzen von 5—6 km gesprochen. Hier ist die Sprachübertragung noch so deutlich und laut, daß auch bei weniger klarem Wetter (z. B. bei leichtem Regen) eine Verständigung erzielt werden kann. Auch auf 8 km Entfernung funktionieren die Apparate noch ganz verläßlich. Bei einem Versuch auf 12 km waren zwar noch einzelne Worte verständlich, dabei war aber die Lautstärke und Deutlichkeit für die praktische Durchführung eines Ferngespräches nicht mehr ausreichend. Man kann also die praktische Reichweite der Lichttelephoniegeräte bei Verwendung eines 35-cm-Scheinwerfers als Sender ohne Primärverstärkung auf ca. 8—9 km festsetzen. Eine Erhöhung der Reichweite wird sich zweifellos erzielen lassen, wenn die für die Blinkgeräte benützten Sendeverstärker auch für die Scheinwerfer in Anwendung kommen. Diesbezügliche Versuche werden in der nächsten Zeit ausgeführt werden.

Die Bedeutung der Lichttelephonie wird zweifellos durch die Tatsache verringert, daß man in der letzten Zeit mit der Radiotelephonie Reichweiten ganz anderer Größenordnung erzielt hat. Trotzdem dürften sich für gewisse Zwecke die Lichttelephoniegeräte neben den Radioapparaten als sehr brauchbar erweisen, wobei hauptsächlich der Umstand ins Gewicht fallen muß, daß die Lichttelephonie eine wahrhaft gerichtete drahtlose Telephonie ist, bei der ein gegenseitiges Stören der Stationen, sowie ein Abhören der Gespräche durch Unbefugte ausgeschlossen ist. Es ist hier nicht der Ort, um auf die praktische Bedeutung der Lichttelephonie näher einzugehen; es sei daher nur beispielsweise erwähnt, daß für den Schiffs-

1) Die in dieser Zeitschr. 3, 285, 1901 gemachte Entfernungsangabe (2,5 km) scheint auf einem Irrtum zu beruhen.

verkehr im Hafen die oben beschriebenen Apparate aus naheliegenden Gründen derzeit das geeignetste Nachrichtenmittel darstellen dürften.

Meinen beiden Mitarbeitern, Herrn Hauptmann E. Soldan vom technischen Militärkomitee in Wien und Herrn cand. phil. J. Machek, sei an dieser Stelle mein bester Dank ausgedrückt.

Institut für theoretische Physik der Universität Wien, 10. September 1919.

(Eingegangen 20. September 1919.)

Zum Prinzip der singulären Lösungen.

Von Siegbert Wiesner.

Die analytische Bedingung für das Bestehen der Einhüllenden einer die Ebene zwei- oder mehrfach bedeckenden Kurvenschar $f(x, y, a) = 0$, worin also a in höherem als erstem Grade vorkommt,

$$\frac{\partial f}{\partial a} = 0, \tag{1}$$

führt, auf die Ebene einfach bedeckende Kurvenscharen angewandt, zu einer ausgearteten Kurve[1]), die ein Grenzgebilde der Schar darstellt, derart, daß jenseits dieser Kurve kein Punkt der Ebene der Schar angehört. So z. B. ist die y-Achse eine Ausgeartete der Parabelschar

$$y^2 - ax = 0.$$

Lassen wir nämlich die eine Veränderliche (in der Figur y) konstant, so ist das der Ausgearteten entsprechende x ein Extremwert und wird aus Gleichung (1) gewonnen.

Wird so die Ausgeartete ebenso wie die Einhüllende als a-Diskriminante der Kurvengleichung erzielt, so läßt sich auch die Ausgeartete gewisser Scharen in erweitertem Sinne ebenfalls als Einhüllende betrachten, indem sie nämlich sämtliche Kurven der Schar im Unendlichen berührt. Einen solchen Fall bieten die Scharen

$$r = \sqrt{\frac{g}{k}}\,\frac{e^{-2\sqrt{gk}\,(\omega + a)} - 1}{e^{-2\sqrt{g\,(\omega + \cdot)}} + 1} \tag{2a}$$

und

$$r = \frac{e^{k\,(\omega + a)} - g}{k}. \tag{2b}$$

Dabei bedeuten g und k Konstante, a einen Parameter, r und ω seien Polarkoordinaten. Die a Diskriminanten sind Kreise,

$$r = \sqrt{\frac{g}{k}}, \tag{3a}$$

$$r = \frac{g}{k}, \tag{3b}$$

welche von den Kurven (2) in unendlich vielen Windungen umschlungen werden und sie für ein unendliches ω berühren.

Unter der Einwirkung einer konstanten Kraft P bewegt sich ein Punkt von der Masse m in einem Mittel, dessen Widerstand dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist, gemäß der Differentialgleichung

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -P + km\left(\frac{dx}{dt}\right)^2. \tag{4a}$$

Einmalige Integration liefert:

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{P}{mk}}\,\frac{e^{-2\sqrt{\frac{P}{m}}\,k\,(t + a)} - 1}{e^{-2\sqrt{\frac{P}{m}}\,k\,(\cdot + a)} + 1}. \tag{5a}$$

Die in erweitertem Sinne verstandene singuläre Lösung von (4a) ist somit nach (3a)

$$m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{P}{k}.$$

Hieraus folgt bei bekannter Bedeutung der Buchstaben

$$\frac{dQ}{T} = k\,dx. \tag{6a}$$

Makroskopisch oder, wie wir passender sagen wollen, „makrophän“ gelesen haben wir hier den zweiten Hauptsatz vor uns, so daß die Zunahme der Entropie der Abnahme der $k$fachen molekülaren potentiellen Energie entspricht.

Wenn der Widerstand der Geschwindigkeit proportional ist, so hat man

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -P + km\frac{dx}{dt}. \tag{4b}$$

1) Falls eine solche existiert.

Das allgemeine erste Integral ist:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{e^{\frac{k}{m}(t+a)} - \frac{P}{m}}{k} \qquad (5b)$$

Die a-Diskriminante liefert:

$$m\frac{dx}{dt} = \frac{P}{k}, \qquad (6b)$$

dessen makrophäne Deutung das Ohmsche Gesetz ist.

(Eingegangen 10. August 1919.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Metallographie.

Von Rudolf Ruer.

(Fortsetzung.)

III. Es besteht vollständige Mischbarkeit im flüssigen und kristallisierten Zustande.

Wir setzen in diesem Kapitel voraus, daß die beiden Metalle A und B sowohl im flüssigen wie im kristallisierten Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind. In solchem Falle besteht in dem Verhalten der kristallisierten und der flüssigen Phase eine große Analogie. Die Voraussetzung der vollständigen Mischbarkeit im flüssigen Zustande besagt, daß Schmelzen jeder Konzentration zwischen 0 Proz. (= reines A) und 100 Proz. (= reines B) darstellbar sind, deren Eigenschaften sich erfahrungsgemäß kontinuierlich mit der Konzentration ändern. Das gleiche gilt für den Fall vollständiger Mischbarkeit im kristallisierten Zustande, den man häufig auch als Fall des vollkommenen oder lückenlosen Isomorphismus bezeichnet. Der Analogie der Mischkristalle mit den flüssigen Mischungen, die in vielen Fällen eine sehr weitgehende zu sein scheint, hat van't Hoff[1]) durch Einführung der Bezeichnung „feste Lösungen" Ausdruck gegeben.

Vollständige Mischbarkeit im flüssigen und kristallisierten Zustande bewirkt, daß die mit der stets homogenen Schmelze im Gleichgewichte befindlichen Kristalle unter sich die gleiche Zusammensetzung haben. Es kann daher bei allen Konzentrationen nur eine flüssige und eine kristallisierte Phase vorhanden sein, von denen jede beide Komponenten enthalten muß. Über die Schmelzkurve, wie, vorläufig wenigstens, die Kurve, welche die Temperatur des Kristallisationsbeginns in Abhängigkeit von der Konzentration darstellt, wiederum genannt sein möge, kann man von vornherein aussagen, daß sie plötzliche Richtungsänderungen nicht aufweisen kann, da eine solche Diskontinuität auf der Gleichgewichtskurve einer diskontinuierlichen Änderung im System entspricht, die beispielsweise in dem Auftreten einer neuen Kristallart bestehen kann. Im Falle der vollständigen Mischbarkeit im flüssigen und kristallisierten Zustande müssen sich aber die Zusammensetzung und daher auch die Eigenschaften der mit der Schmelze im Gleichgewichte befindlichen Kristallart kontinuierlich mit der Zusammensetzung der Schmelze ändern und demgemäß die Kurven, die dieses Gleichgewicht darstellen, aus nur einem Aste bestehen.

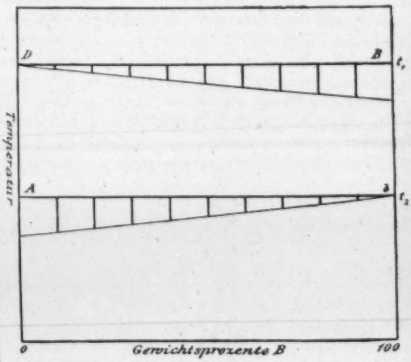


Fig. 17.

Bei Mischbarkeit im kristallisierten Zustande verliert das S. 17 hergeleitete Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung seine Gültigkeit. Wir wollen untersuchen, inwieweit der Konzentrationsunterschied der beiden koëxistierenden Phasen für die Richtung der Schmelzkurve bestimmend ist.

Unter der Voraussetzung, daß die Ausscheidung von Kristallen aus einer Flüssigkeit stets Wärme liefert, hatten wir (S. 17) folgenden Satz hergeleitet: Sofern eine Lösung nicht bei konstanter Temperatur kristallisiert, muß ihr Erstarrungspunkt durch fortgesetzte Kristallausscheidung sinken. Wir betrachten nun die

1) van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 322, 1890.

Konzentrationsänderung der flüssigen Phase l (liquidus), welche mit der kristallisierten Phase s (solidus) im Gleichgewichte sein möge, bei Entziehung einer geringen Wärmemenge und dadurch bewirktem geringen Fortschreiten der Kristallausscheidung. Bei vorhandener Mischbarkeit im kristallisierten Zustande sind folgende drei Fälle möglich:

1. In irgend einem Punkte l_1 der Schmelzkurve sei der B-Gehalt der Schmelze größer als der B-Gehalt der mit ihr im Gleichgewichte befindlichen Kristalle s_1. Dann reichert sich die flüssige Phase beim Fortschreiten der Kristallisation, wodurch ihr Erstarrungspunkt sinkt, an B an, d. h. die Schmelzkurve hat in

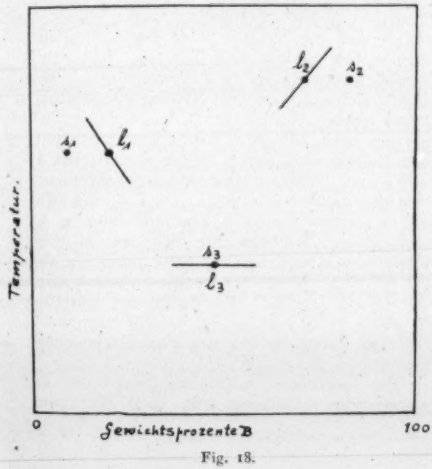


Fig. 18.

diesem Punkte eine mit steigendem B-Gehalte zu tieferer Temperatur gehende Richtung oder Tangente (Fig. 18).

2. Ist dagegen im Punkte l_2 der Schmelzkurve der B-Gehalt der Schmelze kleiner als der B-Gehalt der mit ihr im Gleichgewichte befindlichen Kristalle s_2, so verarmt die flüssige Phase beim Fortschreiten der Kristallisation an B, d. h. die Schmelzkurve hat in diesem Punkte eine mit steigendem B-Gehalte zu höherer Temperatur gehende Richtung oder Tangente (Fig. 18).

3. Haben endlich die beiden koëxistierenden Phasen in irgendeinem Punkte l_3 der Schmelzkurve die gleiche Zusammensetzung, so kann die Schmelzkurve in diesem Punkte eine weder zu tieferer noch zu höherer Temperatur gehende Richtung, d. h. sie muß eine horizontale Tangente haben (Fig. 18).

Die drei vorstehenden Sätze gelten nur für ein aus zwei Phasen bestehendes Zweistoffsystem. Es darf also nur eine einzige flüssige und eine einzige kristallisierte Phase vorhanden sein, was, wie oben erwähnt, bei vollständiger Mischbarkeit im flüssigen und kristallisierten Zustande stets zutrifft.

Die Sätze gestatten auch ihre Umkehrung, d. h. man kann aus der Richtung der Tangente an der Schmelzkurve auf das Vorzeichen der Konzentrationsdifferenz der beiden koëxistierenden Phasen schließen. Je nachdem die Tangente in einem Punkte der Schmelzkurve mit wachsendem B-Gehalte zu tieferer oder höherer Temperatur geht oder horizontal verläuft, ist die Differenz des B-Gehalts zwischen Schmelze und Kristallen positiv, negativ oder gleich Null.

Die beiden im Gleichgewichte befindlichen Phasen haben demnach im allgemeinen verschiedene und nur bei einer solchen Konzentration die gleiche Zusammensetzung, bei der die Schmelzkurve ein Maximum, ein Minimum oder einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente hat. Nur bei diesen Konzentrationen findet die Kristallisation bei konstanter Temperatur wie bei einem reinen Stoffe statt. Bei der Betrachtung der hier vorhandenen Möglichkeiten sollen die Fälle, in denen solche Konzentrationen im System vorkommen, von dem einfachsten Falle, in dem dieses nicht stattfindet, getrennt und mit Besprechung des letzteren begonnen werden.

A. Die ausgeschiedenen Kristalle haben bei allen Konzentrationen eine andere Zusammensetzung als die Schmelze, mit der sie sich im Gleichgewichte befinden. Typus I nach Roozeboom[1]).

Die Schmelzpunkte der beiden Komponenten A und B seien in gewohnter Weise ebenfalls mit A und B bezeichnet. B schmelze bei höherer Temperatur als A, dann muß die Schmelzkurve von B nach A kontinuierlich sinken, da wegen der Voraussetzung, daß die ausgeschiedenen Kristalle bei allen Konzentrationen bezüglich ihrer Zusammensetzung von der Mutterlauge verschieden sein sollen, Maxima, Minima und horizontale Wendetangenten auf ihr nicht auftreten können.

In dem beistehenden Schmelzdiagramm (Fig. 19) ist die Schmelzkurve durch die l-Kurve (liquidus) dargestellt. Aus dem Um-

1) Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 385, 1899.

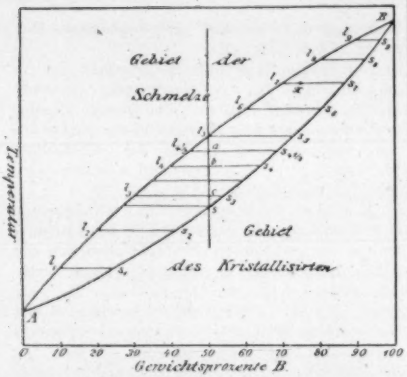


Fig. 19.

stande, daß sie mit wachsendem A-Gehalte zu immer tieferer Temperatur fällt, folgt, daß die mit der Schmelze im Gleichgewichte befindlichen Kristalle B-reicher sein müssen, als diese. Die s-Kurve (solidus) gibt zu jedem Punkte der l-Kurve die Zusammensetzung der mit der betreffenden Schmelze im Gleichgewichte befindlichen Kristallart an.

Die beiden Kurven teilen das Schmelzdiagramm in drei Gebiete. Oberhalb der Schmelzkurve $All..B$ ist alles flüssig, hier ist das Gebiet der Schmelze. Unterhalb der s-Kurve $Ass..B$ ist alles kristallisiert. Innerhalb des von beiden Kurven umschlossenen Gebietes befinden sich Kristalle und Schmelze miteinander im Gleichgewichte, und zwar geben die Schnittpunkte l und s jeder Horizontalen mit den beiden Kurven die Zusammensetzung der Schmelze und der Kristalle an, die bei der Temperatur der betreffenden Horizontalen miteinander im Gleichgewichte sind. Das Mengenverhältnis von Schmelze und Kristallen für einen beliebigen Punkt x innerhalb dieses Gebietes ergibt sich aus der Hebelbeziehung

$$\frac{\text{Menge Schmelze}}{\text{Menge Kristalle}} = \frac{xs}{xl}.$$

Nimmt man nach Roozeboom an, daß während der Kristallisation stets Gleichgewicht vorhanden ist, so vollzieht sich der Kristallisationsvorgang einer beliebigen Schmelze, etwa von der Konzentration 50 Proz., in folgender Weise: Beim Erkalten beginnt bei der Temperatur l_5 die erste Kristallausscheidung. Die Kristalle haben die Zusammensetzung s_5. Durch die Ausscheidung der B-reichen Kristalle verarmt die Schmelze allmählich an B, sie habe nach einer bestimmten Zeit die Konzentration 45 Proz. B. Die Kristallisationstemperatur ist dann bis $l_{4^1/_2}$ gesunken, die sich ausscheidenden Kristalle haben jetzt nach Aussage des Diagramms die Konzentration $s_{4^1/_2}$. Mit einer Schmelze dieser Konzentration sind aber die bis jetzt ausgeschiedenen Kristalle, deren B-Gehalt größer ist als $4^1/_2$, nicht mehr im Gleichgewichte. Wir wollen nun annehmen, daß die Abkühlung so langsam erfolgt, daß die ausgeschiedenen Kristalle genügend Zeit haben, sich durch Diffusion stets mit der Schmelze ins Gleichgewicht zu setzen. Dann haben, wenn Temperatur und Konzentration der Schmelze dem Punkte $l_{4^1/_2}$ entsprechen, die ausgeschiedenen Kristalle sämtlich die Zusammensetzung $s_{4^1/_2}$. Die Anwendung der Hebelbeziehung

$$\frac{\text{Menge Schmelze}}{\text{Menge Kristalle}} = \frac{s_{4^1/_2}\, a}{l_{4^1/_2}\, a}$$

ergibt, daß das System unter diesen Umständen zu fast $^1/_4$ aus Kristallen $s_{4^1/_2}$ und demgemäß zu etwas über $^3/_4$ aus Schmelze $l_{4^1/_2}$ besteht. Konzentration und Temperatur des Systems werden nämlich durch den Punkt a dargestellt. Mit fallender Temperatur durchläuft das System in gleicher Weise die Punkte b und c und besteht nacheinander aus Schmelze von der Zusammensetzung l_4 und l_3, die sich mit Kristallen von der Zusammensetzung s_4 und s_3 im Gleichgewichte befindet. Hierbei nimmt die Menge der Schmelze beständig ab, die der Kristalle zu. Im Punkte s endlich wird die s-Kurve erreicht. Die Menge der Schmelze ist gleich Null, das System besteht ausschließlich aus Kristallen von der Zusammensetzung $s = 50$ Proz. B.

Die idealisierte Abkühlungskurve einer so erstarrenden Mischung (Fig. 20 I) läßt zwei

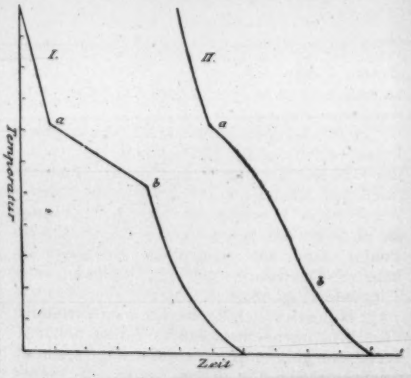


Fig. 20.

Knicke erkennen. Im Punkte *a* beginnt die Kristallisation, wodurch die Abkühlungsgeschwindigkeit verringert wird, im Punkte *b* ist sie beendet. Daher liefert die Aufnahme der Abkühlungskurven ein Mittel, nicht nur den Verlauf der *l*-Kurve, sondern auch den der *s*-Kurve zu bestimmen, ohne daß es nötig wäre, die in jedem Falle schwierige, in vielen Fällen unmögliche Trennung von Kristallen und Mutterlauge zum Zwecke der Analyse vorzunehmen. Denn ebenso, wie der Punkt *a* der Abkühlungskurve den der betreffenden Konzentration entsprechenden Punkt der *l*-Kurve liefert, gibt *b* den eben dieser Konzentration entsprechenden Punkt der *s*-Kurve. Die Temperaturdifferenz zwischen *a* und *b* nennt man das Kristallisationsintervall.

Die Bestimmung der durch den Kristallisationsbeginn *a* gegebenen Punkte der *l*-Kurve ist unabhängig von der Voraussetzung des Konzentrationsausgleichs zwischen Kristallen und Schmelze und demgemäß, sofern Unterkühlungen vermieden werden, einwandfrei. Für die Bestimmung der *s*-Kurve trifft dies nicht zu. Ihre Punkte werden nur dann den *b*-Punkten auf den Abkühlungskurven entsprechen, wenn sich das Gleichgewicht zwischen den Kristallen und der Schmelze wirklich eingestellt hat, und demgemäß nach beendeter Kristallisation alle Kristalle dieselbe, der ursprünglichen Mischung entsprechende Zusammensetzung haben. Da der hierzu notwendige Konzentrationsausgleich der Kristalle mit der Schmelze niemals vollständig stattfindet, so werden alle mit Hilfe von Abkühlungskurven erhaltenen Resultate über den Verlauf der *s*-Kurve mit einem einseitigen Fehler behaftet sein.

Unvollständiger Konzentrationsausgleich bewirkt, daß die zuerst ausgeschiedenen Kristalle, welche *B*-reicher sind, als dem Gleichgewichte mit der sich allmählich an *A* anreichernden Schmelze entspricht, ihren *B*-Überschuß zum mehr oder weniger großen Teile beibehalten. Dadurch sinkt der *B*-Gehalt und damit der Erstarrungspunkt der Schmelze mit fortschreitender Erstarrung stärker, als es bei vollständigem Konzentrationsausgleich der Fall wäre, und demgemäß wird die Kristallisation erst bei einer tieferen Temperatur beendet sein, als dem der betreffenden Konzentration zugehörigen Punkte der *s*-Kurve entspricht. Die Bestimmung der *s*-Kurve mittels Abkühlungskurven wird daher in praxi stets eine zu tiefe Lage derselben ergeben. Weiterhin wird der Punkt *b* um so weniger scharf auf der Abkühlungskurve hervortreten, je unvollständiger der Konzentrationsausgleich ist. Unter Umständen wird er sich daher der Beobachtung entziehen (Fig. 20 II).

Die Schliffe der Reguli müssen bei vollständigem Konzentrationsausgleich vollkommen homogen, wie bei einem reinen Stoffe, erscheinen, während sie bei unvollständigem Konzentrationsausgleich im allgemeinen Kristalle von zonalem Aufbau mit einem von innen nach außen abnehmenden *B*-Gehalte zeigen. Um möglichst homogene Struktur zu erzielen, läßt man entweder die Kristallisation sehr langsam vor sich gehen, oder man erhält die erstarrte Schmelze längere Zeit bei einer Temperatur, welche dem ihrer Konzentration entsprechenden Punkte der *s*-Kurve möglichst nahe liegt oder ihn vielleicht um einige Grade überschreitet.

B. Die ausgeschiedenen Kristalle haben bei einer bestimmten Konzentration dieselbe Zusammensetzung wie die Schmelze, mit der sie sich im Gleichgewichte befinden.

In solchen Fällen muß die Schmelzkurve entweder ein Maximum oder ein Minimum oder eine horizontale Wendetangente haben.

1. Schmelzkurve mit Maximum. Typus II nach Roozeboom[1]).

Im Schmelzdiagramm dieses Falles (Fig. 21) ist die *l*-Kurve voll ausgezogen, die *s*-Kurve gestrichelt gezeichnet. Im Maximum *C* der Schmelzkurve haben Schmelze und Kristalle die gleiche Zusammensetzung. Dieser Punkt muß demnach auch ein Punkt der *s*-Kurve sein.

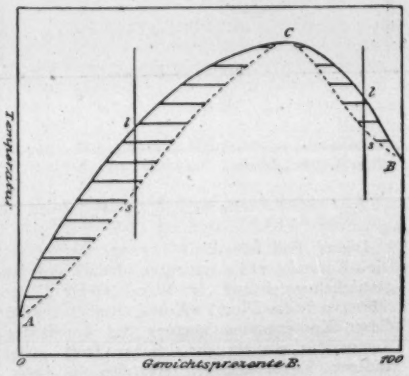


Fig. 21.

1) Roozeboom loc. cit.

Hiervon abgesehen muß die *s*-Kurve (auf der das Gemisch vollständig erstarrt ist) stets unterhalb der *l*-Kurve (auf der alles geschmolzen ist) verlaufen.

Im Maximum *C*, dem Berührungspunkte der *l*- und *s*-Kurve, besteht vollständiges Gleichgewicht zwischen Kristallen und Schmelze. Eine Mischung dieser Konzentration erstarrt bei konstanter Temperatur wie ein einheitlicher Stoff. Alle anderen Konzentrationen erstarren in Intervallen, deren Größe bei vollständigem Konzentrationsausgleich durch die respektiven Strecken *ls* der Fig. 21 gegeben ist. In diesem Falle muß die Struktur aller Konzentrationen vollständig homogen sein.

2. Schmelzkurve mit Minimum. Typus III nach Roozeboom[1]).

Dieser Fall ist dem vorhergehenden ganz analog. Im Minimum *C* (Fig. 22) berühren

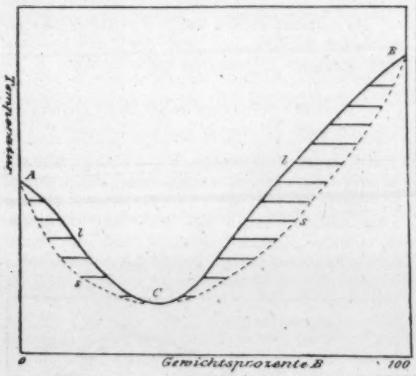


Fig. 22.

sich die voll ausgezogene *l*-Kurve und die gestrichelt gezeichnete *s*-Kurve.

Schmelzkurve mit horizontaler Wendetangente. Typus Ia[2]).

Dieser Fall ist durch Fig. 23 dargestellt. Die *l*-Kurve ist voll ausgezogen, die *s*-Kurve ist gestrichelt gezeichnet. Im Wendepunkte *C* berühren sich die *l*- und *s*-Kurve, eine Schmelze dieser Konzentration erstarrt bei konstanter Temperatur wie ein einheitlicher Stoff. Alle anderen Konzentrationen erstarren in Intervallen.

1) Roozeboom loc. cit.
2) Ruer, Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 1, 1907.

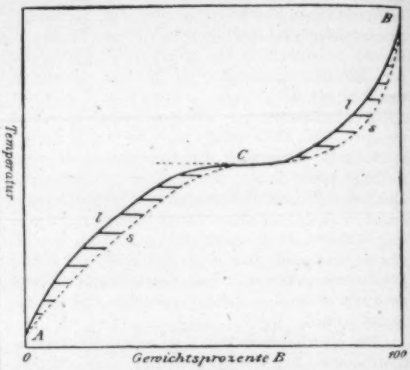


Fig. 23.

C. Polymorphe Umwandlungen.

Bei vollständiger Mischbarkeit im kristallisierten Zustande zeigen die Umwandlungskurven den gleichen Typus wie die Schmelzkurven. Fig. 24 zeigt die Kombination einer Schmelzkurve vom Typus I mit einer Umwandlungskurve vom Typus II. Die aus der Schmelze ausgeschiedenen β-Kristalle wandeln sich mit sinkender Temperatur in die α-Form um. Fig. 25 stellt den Fall dar, daß nur die Kristallart *B* einen Umwandlungspunkt hat.

D. Chemische Verbindungen.

Wenn bei einer bestimmten Konzentration die Erstarrung oder Umwandlung wie bei einem reinen Stoffe bei konstanter Temperatur vor sich geht, so kann man bei vorhandener Mischbarkeit im kristallisierten Zustande nicht ohne

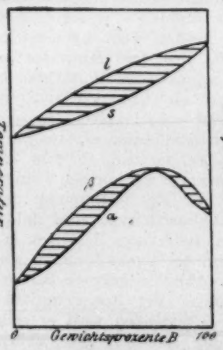


Fig. 24.

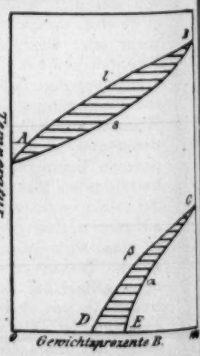


Fig. 25.

weiteres schließen, daß diese Konzentration einer chemischen Verbindung entspricht. Besteht keine Mischbarkeit im kristallisierten Zustande, so ist eine solche Konzentration noch dadurch ausgezeichnet, daß sie innerhalb eines bestimmten Konzentrationsgebietes die einzige ist, bei der sich zwei Kristallarten restlos zu einer einzigen vereinigen. In solchen Fällen ist daher die Zusammensetzung der entstehenden Kristallart unabhängig von dem Mengenverhältnis, in dem ihre Bestandteile bei der Darstellung vorhanden sind. Bei Mischbarkeit im kristallisierten Zustande trifft dieses nicht zu, vielmehr findet restlose Vereinigung zweier Kristallarten zu einer einzigen innerhalb des ganzen Konzentrationsgebietes statt, in dem Mischbarkeit besteht. Unter diesen Umständen hat man so lange kein Recht, ein Gemisch mit konstantem Schmelz- oder Umwandlungspunkt als Verbindung anzusprechen, als man nicht sicher ist, daß das betreffende Gemisch seinen einheitlichen Schmelz- oder Umwandlungspunkt beibehält, wenn der auf dem System lastende Druck verändert wird.

Bei Mischbarkeit im kristallisierten Zustande muß also die Konzentration des Maximums usw. unabhängig von dem auf dem System lastenden Druck sein, wenn sie einer chemischen Verbindung entspricht. Bei einem Wendepunkte mit horizontaler Tangente trifft dies stets zu, ein solcher entspricht also immer einer chemischen Verbindung[1]).

Bei einem Maximum oder Minimum kann dieses nur durch den Versuch entschieden werden. Leider stehen der praktischen Anwendung des Kriteriums im vorliegenden Falle große Schwierigkeiten entgegen, da die Wirkung des äußeren Druckes auf das Gleichgewicht flüssiger und kristallisierter Phasen sehr gering ist. Vielleicht wird man sich für oder gegen die Annahme einer Verbindung entscheiden, je nachdem das Maximum oder Minimum einer einfachen Formel entspricht oder nicht. Ferner wird man die Existenz einer Verbindung in solchen Fällen annehmen, in denen eine einheitliche Umwandlung bei der innerhalb der Versuchsfehler gleichen Konzentration stattfindet, bei der das Gemisch einheitlich erstarrt.

IV. Es herrscht vollständige Mischbarkeit im flüssigen, unvollständige Mischbarkeit im kristallisierten Zustande.

Die durch Fig. 14 für beschränkte Mischbarkeit im flüssigen Zustande dargestellten Verhältnisse lassen sich im wesentlichen auf den kristallisierten Zustand übertragen. Auch hier existieren bei beschränkter Mischbarkeit für jede Temperatur zwei Konzentrationen a und b, die bei dieser Temperatur miteinander im Gleichgewichte sind, sie werden als gesättigte Mischkristalle bezeichnet. So stellt a_1 den bei der Temperatur t_1 mit B gesättigten Mischkristall von A dar und ebenso b_1 den bei der Temperatur t_1 mit A gesättigten Mischkristall des Stoffes B. Die Löslichkeitskurve trennt das außerhalb liegende Gebiet einer Kristallart von dem von ihr umschlossenen Gebiete, in dem eine Spaltung in zwei Kristallarten stattfindet. Die durch Fig. 14 ausgedrückte Annahme, daß die gegenseitige Mischbarkeit mit steigender Temperatur zunimmt, steht auch mit den für den kristallisierten Zustand gemachten Erfahrungen im allgemeinen in Übereinstimmung.

Allerdings ist bis jetzt bei Metallegierungen kein Fall bekannt, in dem der obere Teil der Löslichkeitskurve für den kristallisierten Zustand verwirklicht ist, da in den bisher untersuchten Fällen die Schmelzung schon bei einer unterhalb c liegenden Temperatur beginnt. Von dem speziellen Falle, daß die bei der Temperatur der beginnenden Schmelzung auftretende Schmelze die Zusammensetzung eines der gesättigten Mischkristalle hat, möge vorläufig abgesehen werden. Dann sind zwei Fälle möglich, entweder die Zusammensetzung der Schmelze liegt bei einer Konzentration zwischen den beiden gesättigten Mischkristallen (Typus V nach Roozeboom), oder sie liegt bei einer solchen, die reicher an einer der beiden Komponenten des Systems ist (Typus IV nach Roozeboom).

Da die beiden gesättigten Mischkristalle der Stoffe A und B in der gleichen oder in verschiedener Kristallform auftreten können, so hat man streng genommen den ersten Fall als den der „beschränkten Isomorphie" von dem zweiten Falle der „Isodimorphie" zu trennen. Bei flüssigen Lösungen fällt ein derartiger Unterschied natürlich fort. Es soll auch hier keine Rücksicht auf diesen Unterschied genommen, sondern nur darauf hingewiesen werden, daß Isodimorphie die Existenz zweier Mischungslücken (= Gebieten zweier Kristallarten) bewirken kann.

A. Typus IV nach Roozeboom[1]).

Dieser verhältnismäßig selten auftretende Fall ist durch das Schmelzdiagramm Fig. 26 dargestellt. Die l-Kurve besteht aus den beiden Ästen AC und CB, die s-Kurve aus den beiden

1) Ruer, Zeitschr. f. phys. Chemie **64**, 371, 1908.

1) Roozeboom loc. cit.

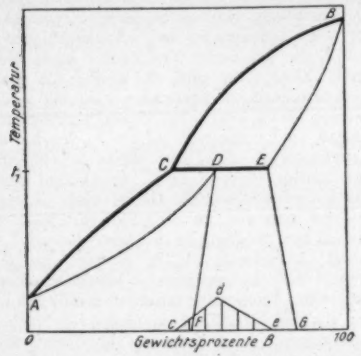


Fig. 26.

getrennten Stücken AD und EB. Sämtliche Konzentrationen zwischen C und E reagieren bei Wärmezufuhr von links nach rechts nach der Gleichung:

Ges. Mischkristalle D ⇆ Schmelze C + Ges. Mischkristalle E.

Das Gleichgewicht zwischen den drei Phasen ist ein vollständiges. Die Dauer der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven bei der der Gleichgewichtstemperatur CDE entsprechenden Temperatur t_1 ist in gewohnter Weise durch die gebrochene Linie cde dargestellt. Ihre Beobachtung liefert ein Mittel zur Bestimmung der Konzentrationen der Punkte C, D und E.

Die Löslichkeitskurve der beiden Kristallarten zerfällt in die beiden Stücke DF und EG, welche die Zusammensetzung der nach vollendeter Erstarrung miteinander im Gleichgewichte befindlichen Kristallarten in Abhängigkeit von der Temperatur angeben.

Fallen die Konzentrationen C und D in D zusammen, so ergibt sich Fig. 27 mit horizontaler Tangente an DA in D (wegen einheitlicher Erstarrung in D).

(Fortsetzung folgt.)

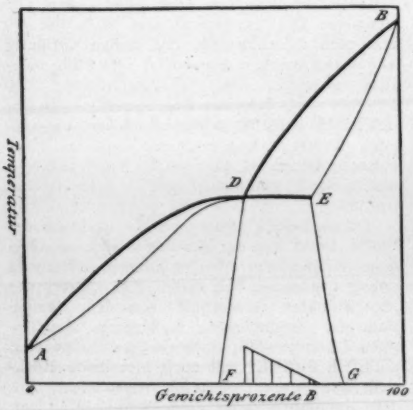


Fig 27.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. v. Hofe für astronomische Optik.

Ernannt: Der ord. Professor der Mineralogie und Petrographie an der Universität Kiel Dr. Arrien Johnsen in gleicher Eigenschaft an der Universität Frankfurt a. M., der a. o. Professor an der Universität Tübingen Dr. Hans Happel zum ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Breslau, Dr. E. Newbery von der Universität Manchester zum ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Capetown, der Privatdozent Dr. Milan Josef Stritar zum a. o. Professor der Chemie an der Hochschule für Bodenkultur in Wien, der a. o. Professor für Astronomie an der Universität Göttingen Dr. L. Ambronn, Observator an der Sternwarte zum ord. Honorarprofessor an der gleichen Hochschule.

Berufen: Der Konstruktionsingenieur an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Franz Unger zum ord. Professor für Elektromaschinenbau an die Technische Hochschule Braunschweig.

Verliehen: Dem ord. Professor der anorganischen und Experimentalchemie an der Universität München Dr. Richard Willstätter der Titel Geheimer Rat.

Für die Schriftleitung verantwortlich Professor Dr. Peter Debye in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz

Volleingezahltes Kapital Mk. 1600000.

50471. Experimentier-Schalttafel Type A_{11}. 110 Volt, 30 Amp.

Physikalische Apparate

Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel

In gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel 1910: 4 Grosse Preise; Turin 1911: 2 Grosse Preise; Dresden 1911: Grosser Preis.

PHYWE

Physikalische Werkstätten, G.m.b.H.

Göttingen 1 bauen als Sondererzeugnis

Sämtliche Apparate zur Einführung in das Gebiet der elektrischen Schwingungen sowie Demonstrations- und Spiegelgalvanometer

in einfachen, besonders preiswürdigen Ausführungsformen.

Man verlange Preisblätter.

Prismen, Linsen, Platten
aus
Kalkspat, Flußspat, Quarz,
Steinsalz, Glas.
Gyps- und Glimmerpräparate.

Preisliste gratis.

B. Halle Nachfolger, Optisches Institut.
Berlin-Steglitz.

Въ современныхъ, новыхъ государства потребуются въ такихъ современныхъ, но общеизвѣстныхъ приборахъ
какъ
Барреттеръ измерительный приборъ Гати для высокихъ напряженіе и для телефона.

Цѣна Руб. 250 —

Béla Gáti,
Budapest IX, Gyáli-ut. 22.

Inhaltsverzeichnis:

(Z. B. — Zusammenfassende Bearbeitungen.)

Seite

Ampère: Eine Untersuchung über die — Molekularströme nach der Methode von A. Einstein u. W. J. de Haas, v. G. Arvidsson 88

Arvidsson, G., Eine Untersuchung über die Ampèreschen Molekularströme nach der Methode von A. Einstein u. W. J. de Haas 88

Betrachtungsperspektive: Normale —, v. H. Witte . 101

Einstein: Eine Untersuchung über die Ampèreschen Molekularströme nach der Methode von — u. W. J. de Haas, v. G. Arvidsson 88

Gleichrichterwirkung: Die — von Kristalldetektoren, v. M. J. Huizinga 91

Greinacher: Bemerkung zu einem Demonstrationsversuch des Herrn H. —, v. W. Hallwachs 102

Haas: Eine Untersuchung über die Ampèreschen Molekularströme nach der Methode von A. Einstein u. —, v. G. Arvidsson 88

Hallwachs, W., Bemerkung zu einem Demonstrationsversuch des Herrn H. Greinacher 102

Huizinga, M. J., Die Gleichrichterwirkung von Kristalldetektoren 91

Intensitätsmessungen: Eine Methode für — bei Röntgenstrahlen nebst einigen vorläufigen Absorptionsbestimmungen, v. M. Siegbahn u. K. A. Wingårdh 83

Korn, A., Eine mechanische Theorie der Serienspektra 97

Kristalldetektoren: Die Gleichrichterwirkung von —, v. M. J. Huizinga 91

Metallographie, v. R. Ruer. (Z. B.) (Fortsetzung.) . 102

Molekularströme: Eine Untersuchung über die Ampèreschen — nach der Methode von A. Einstein u. W. J. de Haas, v. G. Arvidsson 88

Röntgenstrahlen: Eine Methode für Intensitätsmessungen bei — nebst einigen vorläufigen Absorptionsbestimmungen, v. M. Siegbahn u. K. A. Wingårdh . 83

Ruer, R., Metallographie. (Z. B.) (Fortsetzung.) . . 102

Runge, C., Woldemar Voigt † 81

Serienspektra: Eine mechanische Theorie der —, v. A. Korn 97

Siegbahn, M., u. K. A. Wingårdh, Eine Methode für Intensitätsmessungen bei Röntgenstrahlen nebst einigen vorläufigen Absorptionsbestimmungen . . 83

Woldemar Voigt †, v. C. Runge 81

Wingårdh, K. A., u. M. Siegbahn, Eine Methode für Intensitätsmessungen bei Röntgenstrahlen nebst einigen vorläufigen Absorptionsbestimmungen . . 83

Witte, H., Normale Betrachtungsperspektive . . . 101

Forschungsinstitut in deutscher Großstadt (nicht Berlin) sucht **Physiker** als 1. Assistenten. In Frage kommen nur Herren mit abgeschlossener Hochschulbildung, sehr guter experimenteller Praxis, hauptsächlich auf dem Gebiete der Elektrophysik, guten Kenntnissen und ausgiebiger Erfahrung in Spektroskopie und Elektrotechnik. — Die Stelle ist sehr auskömmlich bezahlt. — Die Herren Bewerber werden um Aufgabe von Referenzen gebeten unter F. K. A. 566 an Rudolf Mosse, Berlin SW 19.

Kugelepishop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.